Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1961.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

158920-61

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-DEUXIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1961.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1961

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1961.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

Section Ire. — *Géométrie.*

MM.

HADAMARD (*Jacques*-Salomon), G. C. ❋.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ❋, ✠.
MONTEL (*Paul*-Antoine), G. O. ❋.
DENJOY (*Arnaud*), O. ❋.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ❋.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ❋.

Section II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ❋.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ❋, ✠.
PÉRÈS (*Joseph*-Jean-Camille), C. ❋.
BEGHIN (*Henri*), C. ❋.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), C. ❋.
LERAY (*Jean*), ❋.

Section III. — *Astronomie.*

MAURAIN (*Charles*), G. O. ❋.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ❋.
DANJON (*André*-Louis), C. ❋, ✠.
COUDER (*André*-Joseph-Alexandre), O. ❋.
COULOMB (*Jean*-Marie-François-Joseph), O. ❋.
....

Section IV. — *Géographie et Navigation.*

BARRILLON (*Émile-Georges*), G. O. ❋.
COT (*Donatien*), G. O. ❋.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), C. ❋, ✠.
TARDI (*Pierre*-Antoine-Ernest), C. ❋, ✠.
BRARD (*Roger*-Émile-Marie), C. ❋.
BOURCART (*Jacques*-Paul), O. ❋, ✠, ✠, ✠.

SECTION V. — *Physique.*

MM.
RIBAUD (*Gustave*-Marcel), C. ❋, ✠.
LEPRINCE-RINGUET (*Louis*-Marie-Edmond), O. ❋.
PERRIN (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), C. ❋.
TRILLAT (*Jean-Jacques*-Marie-Joseph), O. ❋.
LECOMTE (*Jean*), O. ❋.
LAVAL (*Jean*-Baptiste), ❋, ✠.

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie.*

BERTRAND (*Gabriel*-Émile), G. O. ❋.
DELÉPINE (Stéphane-*Marcel*), C. ❋.
PASCAL (*Paul*-Victor-Henri), C. ❋.
DUFRAISSE (*Charles*-Robert), C. ❋.
CHAUDRON (*Georges*-Léon), O. ❋, ✠.
CHAMPETIER (*Georges*-Hippolyte), O. ❋.

SECTION VII. — *Géologie.*

JACOB (*Charles*-François-Etienne), C. ❋, ✠.
GRANDJEAN (*François*-Alfred), O. ❋.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ❋.
PIVETEAU (Jacques-Honoré-*Jean*-Marie), ❋.
WYART (*Jean*-Léon), O. ❋.
....

SECTION VIII. — *Botanique.*

SOUÈGES (Étienne-Charles-*René*), O. ❋.
HEIM (*Roger*-Jean), O. ❋, ✠.
COMBES (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ❋.
HUMBERT (Jean-*Henri*), O. ❋, ✠.
PLANTEFOL (*Lucien*), O. ❋, ✠.
GAUTHERET (*Roger*-Jean), ❋, ✠.

SECTION IX. — *Zoologie.*

ROUBAUD (*Émile*-Charles-Camille), C. ❋.
WINTREBERT (*Paul*-Marie-Joseph), ❋.

MM.

FAGE (Baptiste-*Louis*), C. ❋.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), O. ❋.
CHAMPY (Paul-Émile-*Christian*), O. ❋, ✠.
FAURÉ-FREMIET (*Emmanuel*), O. ❋

SECTION X. — *Économie rurale.*

LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), C. ❋.
GUINIER (Marie-Joseph-Jean-Baptiste-*Philibert*), C. ❋.
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE (Auguste-*René*), C. ❋, ✠
FABRE (*René*-Jean-Marie), C. ❋.
BRESSOU (*Clément*-Jean-Pierre-François-Emmanuel), O. ❋, ✠.
FONTAINE (*Maurice*-Alfred), ❋.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

PORTIER (*Paul*), C. ❋.
BINET (*Léon*-René), G. C. ❋, ✠.
GUILLAIN (*Georges*-Charles), C. ❋.
ALLAINES (*François*-Louis-Paul DE GAUDART D'), G. O. ❋, ✠.
. . . .
. . . .

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, duc DE), G. O. ❋, pour les Sciences mathématiques et physiques.

COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), C. ❋, ✠, pour les Sciences chimiques et naturelles.

ACADÉMICIENS LIBRES.

GRAMONT (*Armand*-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), G. O. ❋.
GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ❋.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ❋, ✠.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. C. ❋.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ❋, ✠.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), C. ❋.

MM.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), C. ❋.
DASSAULT (Darius-*Paul*), G. C. ❋, ✠, ✠.
. . . .
. . . .

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ❋, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), C. ❋, ✠, à Alger.
BOUIN (André-*Pol*), C. ❋, à Vendresse (Ardennes).
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), C. ❋, à Toulouse.
GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), ❋, à Genève (Suisse).
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), C. ❋, ✠, à Grenoble.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), O. ❋, à Toulouse.
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ❋, à Ingrandes-sur-Loire (Maine-et-Loire).
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), O. ❋, à Toulouse.
DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ❋, à Lille.
MORET (*Léon*-Marie-Louis), O. ❋, ✠, à Grenoble.
MILLOUX (Paul-*Henri*), O. ❋, à Caudéran (Gironde).

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

PORTEVIN (*Albert*-Marcel-Germain-René), G. O. ❋, à Paris.
DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), O. ❋, ✠, à Houilles (Seine-et-Oise)
PARODI (*Hippolyte*), C. ❋, ✠, à Paris.
PERRIN (*René*-Marie-Victor), O. ❋, à Paris.
LÉAUTÉ (*André*-Pierre-Marcel), C. ❋, ✠, à Paris.
. . . .

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

BORDET (*Jules*-Jean-Baptiste-Vincent), G. C. ❋, à Bruxelles.
LA VALLÉE POUSSIN (*Charles*-Jean-Gustave-Nicolas DE), C. ❋, à Boitsfort (Belgique).
BOHR (*Niels* Henrik David), O. ❋, à Copenhague.
RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), O. ❋, à Zurich (Suisse).
SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ❋, à Stockholm.

MM

KÁRMÁN (Théodore DE), O. ❋, à Pasadena (Californie).
BRAGG (Sir William *Lawrence*), à Londres.
WAKSMAN (*Selman* Abraham), C. ❋, à New Brunswick (New Jersey).
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
HOUSSAY (*Bernardo* Alberto), C. ❋, à Buenos Aires.
HOLMES (*Arthur*), à Edimbourg (Ecosse).
KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).
GÄUMANN (*Ernst*), à Zurich.
BLALOCK (*Alfred*), ❋, à Baltimore (Maryland).
SEVERI (*Francesco*), ❋, à Rome.
COURNAND (*André*-Frédéric), O. ❋, ✠, à New York.
SIERPINSKI (*Waclaw*), C. ❋, à Varsovie.
. . . .

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ❋, à Copenhague.
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevitch), à Moscou.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIEGEL (*Carl* Ludwig), à Göttingen (Allemagne).
MORSE (Harold *Marston*), ❋, ✠, à Princeton (New Jersey).
LEFSCHETZ (*Salomon*), à Princeton (New Jersey).
LITTLEWOOD (*John* Edensor), à Cambridge (Angleterre).
. . . .
. . . .
. . . .

SECTION II. — *Mécanique* (10).

THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ❋, à Malakoff (Seine).
RIABOUCHINSKY (*Dimitri* Pavlovitch), à Paris.
BOULIGAND (*Georges*-Louis), O. ❋, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).

MM.

TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ❋, à Rome.
KAMPÉ DE FÉRIET (Marie-*Joseph*), O. ❋, à Lille.
VAN DEN DUNGEN (*Frans* Henri Antoine), à Bruxelles.
DRYDEN (*Hugh* Latimer), à Washington.
MAZET (*Robert*-Jean-Sosthène), ❋, à Poitiers.

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ❋, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Tølløse (Danemark).
SHAPLEY (*Harlow*), à Peterborough (New Hampshire).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Saltsjöbaden (Suède).
OORT (*Jan* Hendrik), à Leyde (Pays-Bas).
SWINGS (*Pol* Félix Ferdinand), à Esneux (Belgique).
STRUVE (*Otto*), à Berkeley (Californie).
AMBARTSUMIAN (*Victor* Amazaspovitch), à Burakan (Arménie).
. . . .

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), ❋, ✠, à Tananarive (Madagascar).
KOCH (*Lauge*), O. ❋, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ❋, ✠, à Monte-Carlo.
MONOD (André-*Théodore*), O. ❋, à Dakar.
HAVELOCK (Sir *Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), O. ❋, à Sanary-sur-Mer (Var).
BAULIG (*Henri*), O. ❋, à Strasbourg.
COUTAGNE (*Aimé*), ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).

SECTION V. — *Physique* (10).

HULUBEI (*Horia*), O. ❋, à Bucarest.
FORTRAT (*René*-Lucien), O. ❋, à Grenoble.
HENRIOT (*Émile* Jean Charles), O. ❋, ✠, à Boitsfort (Belgique).
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Londres.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ❋, à Londres.
FOËX (*Gabriel*-Gustave), ❋, ✠, à Strasbourg.
WEISSKOPF (*Victor* Frederick), à Cambridge (Massachusetts).

MM.
SKOBELTZYNE (*Dmitry* Vladimirovitch), à Moscou.
ROUSSET (*Auguste*), ❋, à Bordeaux.
VAN VLECK (*John Hasbrouck*), à Cambridge (Massachusetts).

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

LOCQUIN (Émile-*René*), ❋, à Lyon.
ROBINSON (Sir *Robert*), C. ❋, à Londres.
BRINER (*Émile*), ❋, à Genève.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ❋, à Laxou-Nancy.
ANDRIEUX (*Jean*-Lucien), O. ❋, à Grenoble.
MOUSSERON (*Max*-Jean), ❋, à Montpellier.
TIAN (*Albert*), O. ❋, à Marseille.
....
....

SECTION VII. — *Géologie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ❋, à Liège (Belgique).
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), O. ❋, à Tananarive (Madagascar).
ROYER (*Louis*-Michel), O. ❋, à Alger.
READ (*Herbert Harold*), à Londres.
PEYER (*Bernhard*), à Zurich.
COLLIGNON (*Maurice*-Jules-Marie), C. ❋, ✠, à Moirans (Isère).
STILLE (*Hans*), à Hanovre (Allemagne).
ROUBAULT (*Marcel*-Édouard), O. ❋, à Nancy.

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), O. ❋, ✠, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), O. ❋, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).
WENT (*Frits* Warmott), à Pasadena (Californie).
MARTENS (*Pierre* Édouard), à Louvain (Belgique).
FERNANDES (*Abilio*), à Coïmbra (Portugal).

MM.

TAYLOR (*William-Randolph*), à Ann Arbor (Michigan).
CORSIN (Pierre-Marie, dit *Paul*), ♕, à Lille.
FOURNIER (*Paul*-Victor), à Poinson-les-Grancey (Haute-Marne).

SECTION IX. — *Zoologie* (10).

ANCEL (*Paul*-Albert), ✻, à Paris.
BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ♕, à Paris.
POLICARD (*Albert*), C. ✻, ♕, à Paris.
HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.
DE BEER (Sir *Gavin* Rylands), ✻, à Londres.
ANCONA (*Umberto* D'), ♕, à Padoue (Italie).
BRIEN (*Paul* Louis Philippe), à Bruxelles.
POISSON (*Raymond*-Alfred), ✻, à Rennes.
....
....

SECTION X. — *Économie rurale* (10).

TSCHERMAK VON SEYSENEGG (*Erich*), à Vienne (Autriche).
WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zurich (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ✻, à Amiens.
MIÈGE (*Émile*), O. ✻, ♕, à Rabat (Maroc).
CURASSON (*Georges*-Maurice-Charles), O. ✻, à Poligny (Jura).
GAUSSEN (*Henri*-Marcel), O. ✻, à Toulouse.
LUNDEGÅRDH (*Henrik* Gunnar), à Penningby (Suède).
KÜHNHOLTZ-LORDAT (Marie-Ernest-Frédéric-*Georges*), O. ✻, ♕, à Montpellier.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

HOLMGREN (*Israël*), C. ✻, à Ekerö (Suède).
REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ✻, à Tanger (Maroc).
ADRIAN (*Edgar Douglas*, Lord), ✻, à Cambridge (Angleterre).
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ✻, à Saint-Rambert-L'Ile-Barbe (Rhône).
HERMANN (*Henri*-Xavier), C. ✻, ♕, à Lyon.
GIRAUD (Raoul-*Gaston*), C. ✻, ♕, à Montpellier.
SANTY (*Paul*-Eugène), C. ✻, à Lyon.
BREMER (*Frédéric*), à Bruxelles.
VERNEJOUL (*Robert* DE), C. ✻, ♕, à Marseille.

Section XII. — *Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (10).

MM.

WESTGREN (*Arne* Fredrik), à Stockholm.
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
TIMMERMANS (*Jean* Émile Charles), à Boitsfort (Belgique).
TISELIUS (*Arne* Wilhelm Kaurin), O. ❋, à Uppsala (Suède).
CASSINIS (*Gino*), à Milan (Italie).
ZERNIKE (*Frits*), O. ❋, à Groningen (Pays-Bas).
HEDVALL (Johan *Arvid*), à Göteborg (Suède).
STAUDINGER (*Hermann*), à Freiburg im Breisgau (Allemagne).
....
....



COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 4 JANVIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON PUIS DE M. LOUIS HACKSPILL.

M. **Émile-Georges Barrillon**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1960.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1961.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les tomes 245 (2e semestre de 1957), 246 et 247 (1er et 2e semestres de 1958) sont parus avec leurs Tables et ont été mis en distribution.

Les Tables du Tome 248 (1er semestre de 1959) sont imprimées; le tome sera mis prochainement en distribution.

Les Tables des Tomes 249 (2e semestre de 1959), 250 et 251 (1er et 2e semestres de 1960) sont sur fiches.

Les fascicules hebdomadaires de 1960 ont paru régulièrement.

Notices et discours. — Le tome 4 est en préparation.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1961 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1960.

Section d'Astronomie. — M. **Georges Darmois**, le 3 janvier, à Paris; — M. **Jules Baillaud**, le 28 novembre, à Paris.

Section de Géologie. — M. **Paul Fallot**, le 22 octobre, à Paris.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Charles Laubry**, le 11 août, à Flogny, Yonne.
— M. **Louis Bazy**, le 30 novembre, à Paris.

Académiciens libres. — M. **Maurice de Broglie**, le 14 juillet, à Neuilly, Seine;
— M. **Albert Pérard**, le 21 octobre, à Valence.

Applications de la science à l'industrie. — M. **Pierre Chevenard**, le 15 août, à Fontenay-aux-Roses, Seine.

Associés étrangers. — M. **Wander Johannes de Haas**, le 26 avril, à Bilthoven, Pays-Bas;
— Sir **Harold Spencer Jones**, le 3 novembre, à Londres.

Membres élus depuis le 1er janvier 1960.

Section d'Astronomie. — M. **Jean Coulomb**, le 7 novembre, en remplacement de M. **Georges Darmois**, décédé.

Section de Géographie et Navigation. — M. **Jacques Bourcart**, le 28 mars, en remplacement de M. **Georges Durand-Viel**, décédé;

Section de Physique. — M. **Jean Laval**, le 9 mai, en remplacement de M. **Jean Cabannes**, décédé.

Section de Chimie. — M. **Georges Champetier**, le 20 juin, en remplacement de M. **Paul Lebeau**, décédé.

Associés étrangers. — M. **Waclaw Sierpinski**, le 5 décembre, à Varsovie, en remplacement de M. **Wander Johannes de Haas**, décédé.

Membres à remplacer.

Section d'Astronomie. — M. **Jules Baillaud**, mort à Paris, le 28 novembre 1960.

Section de Géologie. — M. **Paul Fallot**, mort à Paris, le 22 octobre 1960.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Charles Laubry**, mort à Flogny, Yonne, le 11 août 1960;
— M. **Louis Bazy**, mort à Paris, le 30 novembre 1960.

Académiciens libres. — M. **Maurice de Broglie**, mort à Neuilly, Seine, le 14 juillet 1960;

— M. **Albert Pérard**, mort à Valence, le 21 octobre 1960.

Applications de la science à l'industrie. — M. **Pierre Chevenard**, mort à Fontenay-aux-Roses, Seine, le 15 août 1960.

Associés étrangers. — Sir **Harold Spencer Jones**, mort à Londres, le 3 novembre 1960.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1960 (1).

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Frederick Stratton**, le 2 septembre, à Cambridge, Grande-Bretagne.

Pour la Section de Géologie. — M. **André Duparque**, le 11 juin, à Lille.

Pour la Section de Zoologie. — M. **Constantin Davydoff**, le 21 juin, à Paris.

Pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie. — M. **Marcel Dehalu**, le 15 juin, à Liége, Belgique.

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1960.

Pour la Section de Physique. — M. **John Hasbrouck Van Vleck**, le 16 mai, à Cambridge, Massachusetts, en remplacement de Sir **John Townsend**, décédé.

Pour la Section de Géologie. — M. **Hans Stille**, le 16 mai, à Hanovre, Allemagne, en remplacement de M. **Reginald Aldworth Daly**, décédé;

— M. **Marcel Roubault**, le 16 mai, à Nancy, en remplacement de M. **Léon Moret**, élu Membre non résidant.

Pour la Section de Botanique. — M. **Paul Fournier**, le 30 mai, à Poinson-les-Grancey, Haute-Marne, en remplacement de M. **Henri Perrier de la Bâthie** décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Géométrie. — M. **Henri Milloux**, élu Membre non résidant le 11 mai 1959;

— M. **Erhard Schmidt**, mort à Berlin-Steglitz, le 6 décembre 1959;

— M. **Waclaw Sierpinski**, élu Associé étranger le 5 décembre 1960.

(1) La mort de M. **Ross Granville Harrison**, Correspondant pour la Section de Zoologie, survenue à New Haven, Connecticut, le 30 septembre 1959, n'ayant été signalée à l'Académie que le 11 janvier 1960, n'a pas figuré sur l'état du 1er janvier 1960.

Pour la Section d'Astronomie, M. **Frederick Stratton**, mort à Cambridge, Grande-Bretagne, le 2 septembre 1960.

Pour la Section de Chimie. — M. **Cecil Henry Desch**, mort à Amersham, Buckinghamshire, Grande-Bretagne, le 19 juin 1958;

— M. **Hilmar Johannes Backer**, mort à Glimmen, Pays-Bas, le 29 avril 1959.

Pour la Section de Géologie. — M. **André Duparque**, mort à Lille, le 11 juin 1960.

Pour la Section de Zoologie. — M. **Ross Granville Harrison**, mort à New Haven, Connecticut, le 30 septembre 1959;

— M. **Constantin Davydoff**, mort à Paris, le 21 juin 1960.

Pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie. — M. **Balthasar Van der Pol**, mort à Wassenaar, Pays-Bas, le 6 octobre 1959;

— M. **Marcel Dehalu**, mort à Liège, Belgique, le 15 juin 1960.

M. **Émile-Georges Barrillon**, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Je vais dans quelques instants me retrouver en contact intime avec votre savante assemblée et pouvoir me mêler à ces conversations si instructives pour moi, dont j'ai été privé pendant deux ans.

Mais je dois d'abord jeter un bref coup d'œil en arrière et reprendre les divers points de mon allocution d'arrivée au fauteuil. A ce moment, je constatais que le collège électoral de 1938 était réduit à quatorze confrères et souhaitais que ce nombre se maintienne pendant ma présidence. Ce vœu a été exaucé car si la mort a durement frappé dans nos rangs, elle a épargné ces quatorze, auxquels je renouvelle mes vœux les plus ardents pour un long prolongement de ce *statu quo.*

Ce même vœu s'adresse à nos éminents Secrétaires perpétuels et à leurs collaborateurs qui ont, avec un courage toujours soutenu, permis nos travaux. Ce n'est pas sans mélancolie que je m'éloigne d'une aussi sympathique équipe.

Il y a un an je remarquais que le premier volume semestriel était passé de 1500 pages en 1938 à 3 500 en 1959. Il est maintenant à 4 521. Du côté des travaux fournis la quantité est donc satisfaisante. Du côté des commandes, c'est-à-dire des questions scientifiques sur lesquelles les autorités et les organismes extérieurs demandent le concours de l'Académie, la situation n'a pas évolué. État néant au début, État néant à la fin.

Pour terminer, il y a un an je répondais à une observation de mon éminent prédécesseur en disant que je n'avais pas eu d'échos de critiques faites à notre Académie. Je serais peut-être moins affirmatif aujourd'hui, mais c'est en toute confiance que je laisse à mon éminent successeur le soin de nous diriger dans la bonne voie. Notre confrère Louis Hackspill m'a souvent remplacé dans des circonstances où je ne me sentais pas apte à représenter l'Académie. Il l'a fait avec le plus grand dévouement et avec la plus exquise bonne grâce. Je l'en remercie.

Je suis heureux de voir s'approcher du bureau notre confrère Denjoy qui a accepté la charge de la vice-présidence.

Je souhaite la bienvenue à la nouvelle équipe et l'invite à prendre place.

En prenant la présidence, M. **Louis Hackspill**, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

J'assiste aujourd'hui pour la 17e fois à la séance de l'Académie au cours de laquelle sera effectuée, suivant la tradition, la transmission des pouvoirs présidentiels.

Pour la première fois je suis invité à jouer un rôle actif dans cette cérémonie, je dois ce grand honneur, surtout à votre courtoisie et je tiens, tout d'abord, à vous exprimer mes sentiments de profonde gratitude.

Pendant l'année qui vient de s'écouler j'ai eu la chance de profiter des conseils d'un président éminent dont je m'efforcerai de suivre l'exemple. L'Ingénieur général Barrillon nous disait il y a un an :

« Les fonctions du Président sont de faire respecter les règles de l'auguste maison et de les respecter lui-même. »

J'espère, durant mon règne éphémère, ne pas avoir l'occasion de faillir à ce devoir, car ce ne pourrait être que par ignorance et, de ce point de vue, je suis protégé par la vigilance bienveillante de MM. les Secrétaires perpétuels et par leur connaissance universelle des règles et des traditions. J'éprouve un sentiment de respectueuse admiration pour ces savants dont la notoriété est mondiale et qui, sans négliger leur science de prédilection, trouvent le temps d'accomplir une tâche administrative intéressante, certes, mais terriblement astreignante.

La publication des *Comptes rendus* ne constitue que l'une des branches de cette activité et chacun de nous a pu apprécier la rapidité avec laquelle notre Revue hebdomadaire se développe.

La tâche est lourde pour tous ceux qui participent à cette œuvre; en particulier pour nos dévoués Secrétaires-Archivistes M. et Mme Pierre Gauja, ainsi que pour M. Gérard Petiau et pour M. Didier Bertrand.

Le président Barrillon nous signalait l'an passé, qu'en une vingtaine d'années, les volumes semestriels des *Comptes rendus* de nos séances sont passés de 1 500 à 3 800 pages. La longueur moyenne des Notes ne varie guère, grâce à un règlement sévère, c'est donc leur nombre qui s'est accru dans la proportion de 1 à 2,5. Il y a lieu d'espérer que cette tendance se poursuivra et même qu'elle s'accélèrera durant les vingt années à venir. Le développement de la recherche scientifique présente un caractère universel, il concerne tous les pays civilisés et toutes les disciplines.

Nous devons donc prévoir, dans un avenir peu éloigné, l'impression de 10 000 pages par semestre.

Il y a longtemps que l'Académie a dû renoncer à la lecture intégrale, en séance, des Mémoires présentés. Pour y parvenir actuellement il serait nécessaire de nous réunir quotidiennement, ce qui ne semble ni désirable, ni réalisable. Nous sommes très reconnaissants à ceux de nos confrères qui veulent bien se charger de ces présentations. Pour permettre de les écouter, est-il indispensable d'éviter toute conversation particulière, même tenue à voix basse ? Les avis sont partagés à ce sujet.

Les présidents qui m'ont précédé à ce bureau ont, presque tous, exhorté leurs confrères à se taire. Certains cependant, parmi lesquels mon prédécesseur immédiat, considérant que le principal intérêt de nos réunions est de permettre le contact entre confrères de disciplines différentes, il y a lieu d'encourager des conversations, qui du reste, dans la majorité des cas, n'ont pas le caractère futile que certains leur prêtent. Je me rallie entièrement à cette manière de voir. Cela pour deux raisons principales. La première est technique : grâce aux écouteurs mobiles dont nous sommes pourvus, il est toujours possible d'entendre l'orateur.

La seconde est d'opportunité : en vous conseillant de continuer à échanger des idées avec vos voisins, j'ai l'espoir d'être aussi largement suivi que mon prédécesseur l'a été en 1960.

Maintenant, Messieurs, nous allons nous remettre au travail en faisant des vœux pour que l'année qui commence soit moins néfaste pour l'Académie que celle qui vient de se terminer.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Jean Coulomb**, élu Membre de la Section d'Astronomie le 7 novembre 1960 en remplacement de M. *Georges Darmois*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal officiel de la République française* annonçant que, par décret du 16 décembre 1960, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Pierre Pruvost** signale qu'au cours de la Session tenue en août 1960 par le Congrès géologique international, celui-ci a décidé la création d'une **Union internationale des sciences géologiques**, et qu'une réunion constitutive vient de se tenir à Stockholm, qui a fixé les statuts de cette Union.

Conformément aux usages établis, l'Académie est appelée à former un *Comité National.*

M. **Waclaw Sierpinski**, élu Associé étranger, adresse ses remercîments à l'Académie.

L'Académie reçoit les lettres de candidatures

— de M. **Georges Deflandre** à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Maurice de Broglie*;

— de M. **Robert Debré**, à la place vacante, dans la Section de Médecine et Chirurgie, par la mort de M. *Charles Laubry.*

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter des listes de candidats

— à la Chaire de Biologie végétale du Muséum National d'histoire naturelle;

(Renvoi à la Section de Botanique)

— à la Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France.

(Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie)

La **Municipalité de Syracuse** signale que les Cérémonies de la célébration, pour le xxe siècle, des découvertes d'**Archimède** auront lieu du 11 au 16 avril 1961. Trois colloques seront organisés à cette occasion.

MM. **Eric Baudoult d'Hautefeuille**, **Roger Guillemin**, **Jean-Paul Renoux**, le Président de la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale** adressent des remercîments pour les subventions qui leur ont été accordées.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Jean Timmermans**, le volume 4 : *Systems with inorganic + organic or inorganic compounds* (*Excepting metalic derivatives*) de son Ouvrage intitulé : *The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions;*

— par M. **Hermann Staudinger**, un volume intitulé : *Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Kautschuk und Cellulose* (Réimpression).

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Émile-Georges Barrillon** : *Questioni di elasticita non linearizzata. — Sulla statica dei sistemi elastici vincolati. — Trasformazioni termoelastiche finite. Solidi vincolati*, par Antonio Signorini;

— par M. **René Fabre** : *Chromatographie de partage gaz-liquide. Applications au contrôle des médicaments*, par Mlle Suzanne Longuevalle.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'échosondage de l'atmosphère*, par Jean Lugeon.

2° *La diatomite (Kieselgur). Les diatomées et leurs emplois dans l'industrie*, par Jules Van den Broeck.

3° *Adelie penguin rookeries in the Ross Sea region*, by H. J. Harrington.

4° *Comptes rendus du Congrès international de botanique*. Montréal, 19-29 août 1959. Volume I : *Programme;* Volume II : *Résumés.*

5° Academia Republicii populare Romîne. D. Danielopolu. *Opere alese.*

6° Id. L. Dobrescu. *Tehnica reactoarelor nucleare. Introducere în teoria generala a reactoarelor, combustibili nucleari, materiale fertile, moderatoare, materiale structurale.*

7° Id. Leonida Georgescu și Mariana Dimitriu. *Morfopatologia aparatului renal.*

8° Id. O. T. Iliescu, V. Căpățînă, Gh. Niculescu, T. Giurgiu. *Chirurgia arborelui bronhic. Studii experimentale și clinice.*

9° Id. *Fauna Republicii populare Romîne. Trochelminthes.* Volumul II, Fascicula II. *Rotatoria*, de Ludovic Rudescu.

10° Id. Colectia « Teoria probabilitătilor ». I. George Ciucu și Radu Theodorescu. *Procese cu legaturi complete.*

11° Biblioteca Academiei Republicii populare Romîne. Seria de biobibliografii. 12. *Emanoil C. Teodorescu* (1866-1949).

12° Luis F. Leroy y Galvez. *La Universidad de La Habana. Sintesis historica. El escudo de la Universidad y su simbolismo.*

13° Federacion de empleados de la Universidad de La Habana. *La reforma integral de la Universidad de La Habana.*

14° *Reports of the research Laboratory for applied optics*, Faculty of science, Okayama University. Vol. 1, n° 1.

15° *Reports of the research Laboratory for surface science.* Vol. 1, n° 2 (suite du précédent).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *A propos du dégravoiement du seuil d'une prise d'eau en rivière.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Louis Castex**.

Pour éviter la formation d'un dépôt de matériaux devant le seuil d'une prise d'eau en rivière, on est conduit souvent, en raison de la longueur de la prise et de sa position par rapport au barrage, à adopter des dispositifs spéciaux ([1]).

En effet, pour éviter l'engravement d'une prise d'eau en rivière provoqué par le charriage en temps de crues, le barrage comporte généralement une vanne de chasse; mais l'efficacité de celle-ci est limitée aux portions les plus rapprochées de la prise du fait que les vitesses diminuent rapidement quand on s'éloigne de la vanne. C'est pourquoi on utilise souvent un dispositif qui permet de dégraver entièrement les abords du seuil de prise, même dans les portions les plus éloignées du barrage.

Il nous paraît intéressant d'en rappeler le principe et de signaler certains résultats expérimentaux que nous avons obtenus en utilisant ce procédé.

On aménage sous le radier de la prise d'eau des canaux mettant en communication le pied du seuil de prise avec le lit de la rivière en aval du barrage. L'entrée de ces canaux est constituée par des fentes horizontales dont la longueur totale est égale à la longueur du seuil de prise, et, dont la hauteur est supérieure aux dimensions des plus gros éléments solides charriés.

Chaque canal est muni d'une vanne permettant d'obturer l'orifice de sortie en périodes d'eaux normales durant lesquelles les canaux de dégravoiement n'ont pas à intervenir.

Nous avons vérifié l'efficacité de ce dispositif sur un modèle schématique (*fig.* 1 à 3).

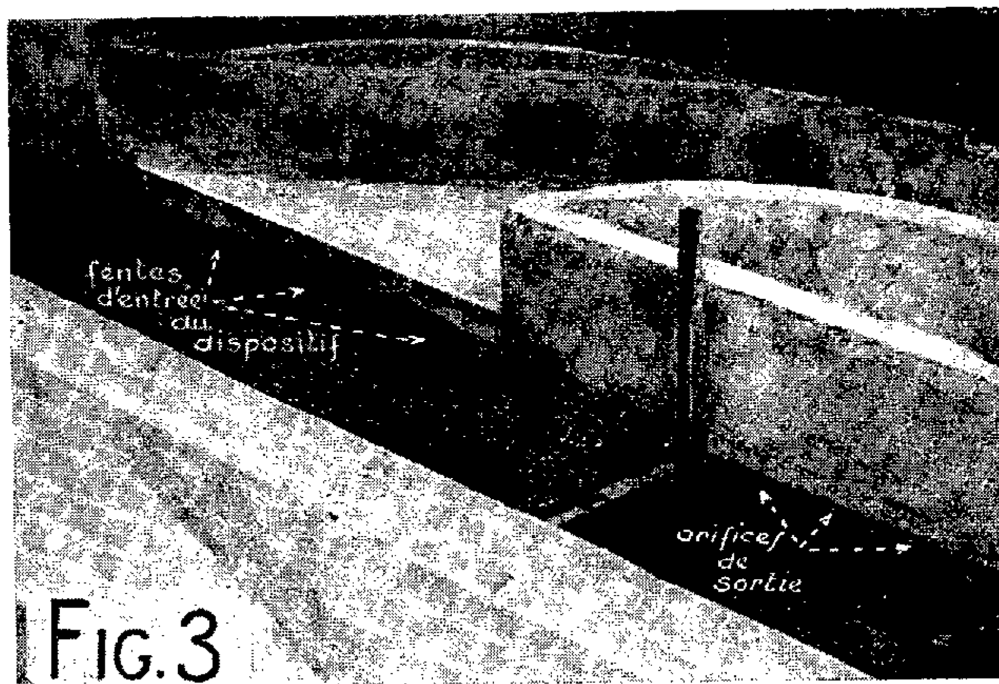
La prise d'eau est établie sur la rive gauche d'un canal à section rectangulaire de 0,80 m de largeur et 0,25 m de hauteur dont le radier présente une pente longitudinale de 1 %.

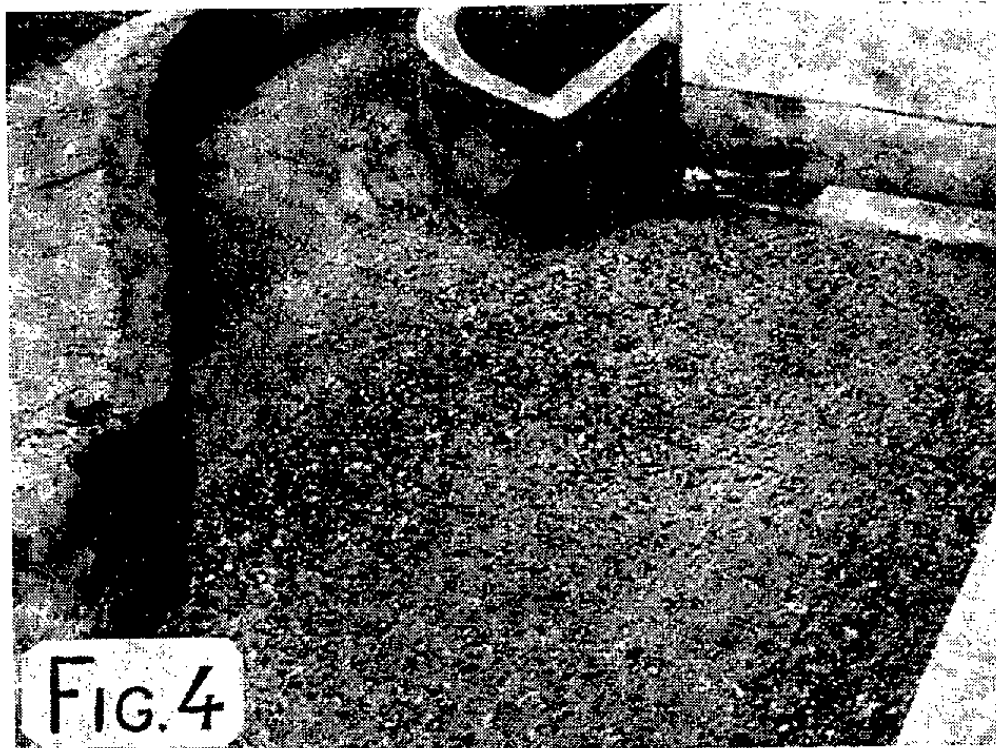
Le seuil de prise de 1 m de longueur est établi à 15 cm au-dessus du fond du canal. Le seuil du barrage, situé à 0,40 m en aval du seuil de prise, est calé à 5 cm au-dessus du fond du canal.

Les trois fentes de dégravoiement, de 1 cm de hauteur et 32 cm de largeur chacune, sont parallèles au seuil de prise, l'arête supérieure des fentes étant en contrebas de ce dernier de 9 cm.

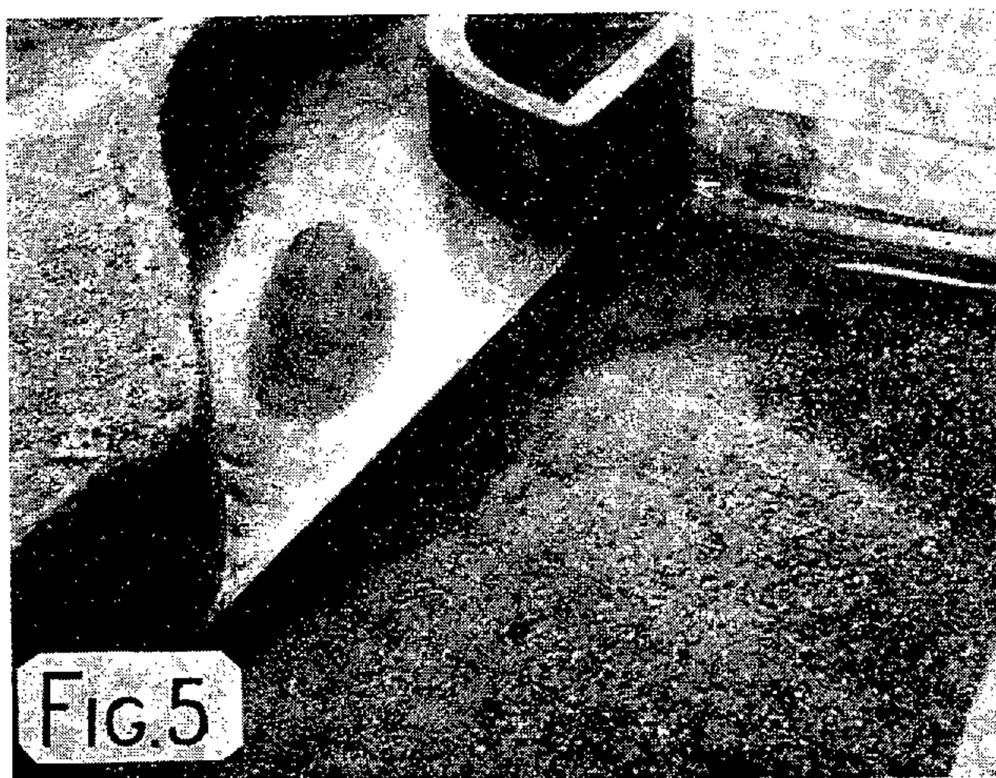
Le débit total qui s'écoule dans le modèle, soit 55,6 l/s, entraîne par charriage des matériaux solides dont les plus gros éléments ont une dimen-











sion de l'ordre de 1 cm. La prise d'eau absorbe un débit de 19 l/s et, lorsque les canaux de dégravoiement sont fermés, l'excédent est évacué par le barrage.

L'état d'équilibre du lit est pratiquement atteint après 4 h de fonctionnement.

Le banc de sable et graviers s'étend devant le seuil de prise, sur toute la largeur du canal, sur une épaisseur de 20 cm environ (*fig.* 4). Il pénètre à l'intérieur de la prise où il atteint une épaisseur de 5 cm.

Dans les mêmes conditions d'alimentation amont, lorsque les canaux de dégravoiement sont en fonctionnement, en absorbant au total 12 l/s on observe le cheminement progressif du banc de gravier vers l'aval. Dès l'instant où les matériaux charriés atteignent le voisinage des fentes de dégravoiement, ils sont absorbés par ces dernières et évacués.

En fin d'essai, après l'obtention de l'état d'équilibre, le banc de gravier est arasé devant la prise à la hauteur des fentes et l'action de ces dernières se fait sentir sur une étendue notable du lit, en face de la prise (*fig.* 5).

Du fait du débit important absorbé par la prise d'eau et de son mauvais tracé réalisé à dessein, quelques éléments fins, entraînés par saltation viennent former un dépôt de peu d'importance sur le radier.

Les expériences réalisées dont les plus caractéristiques viennent d'être rapidement décrites, montrent l'efficacité certaine du dispositif.

Toutefois, son application à chaque cas particulier doit faire l'objet d'un essai sur modèle réduit permettant de déterminer avec précision les formes et les sections à adopter, tant pour les canaux de dégravoiement que pour les ouvrages principaux.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) *Voir*, par exemple, l'étude de M. H. Villatte de la Sogreah, *Quelques solutions pour éviter l'entrée des matériaux dans les prises d'eau* (*A. I. R. H.*, 7e Assemblée générale, Lisbonne, 1957, Communication C.23).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectrographie infrarouge de l'acide iodique* $(HIO_3)_n$ *et de ses produits de déshydratation, en particulier de l'acide anhydroiodique* HI_3O_8. Note (*) de Mme **Thérèse Dupuis** et M. **Jean Lecomte.**

L'étude de la structure des divers produits de déshydratation de l'acide iodique par spectrographie d'absorption infrarouge entre 2 et 33 μ montre l'existence de ponts I—O—I analogues à ceux qui existent dans l'anhydride iodique I_2O_5. Pour l'acide anhydroiodique HI_3O_8, ces liaisons se caractérisent par deux groupes de deux bandes fortes à 400 et 460 cm⁻¹, à 515 et 646 cm⁻¹.

1. Composés étudiés. — La composition de différents « polyiodates » conduit à penser que l'acide iodique se trouve à l'état solide sous la forme d'un polymère $(HIO_3)_n$ avec $n \geqq 12$. Les degrés de déshydratation progressive de l'acide ou de ses sels dits « acides », sont déduits de la formule schématique $6\,I_2O_5.6\,H_2O$ dans le tableau ci-dessous. Celui-ci donne la composition de tous les sels signalés dans la littérature; les composés que nous n'avons pas réussi à isoler sont indiqués entre parenthèses; les iodates $K_2H_2I_6O_{17}$ et NaI_3O_8 n'avaient jamais été obtenus à notre connaissance. Les étapes de la déshydratation de l'acide figurent en regard

KIO_3, KHI_2O_6, $KH_2I_3O_9$, ($RbHI_2O_6$), $RbH_2I_3O_9$, ($NaH_2I_3O_9$).	$6I_2O_5.6H_2O$ ou HIO_3
	$6I_2O_5.5H_2O$
$K_2H_2I_6O_{17}$, ($Cs_2H_2I_6O_{17}$).	$6I_2O_5.4H_2O$
$K_2I_4O_{11}$, $Cs_2I_4O_{11}$, $Na_2I_4O_{11}$, (BaI_4O_{11}).	($6I_2O_5.3H_2O$) ou ($H_2I_4O_{11}$)
KI_3O_8, NaI_3O_8, (CsI_3O_8), AgI_3O_8.	$6I_2O_5.2H_2O$ ou HI_3O_8

Le stade $6\,I_2O_5.5\,H_2O$ ne comporte pas de sels connus. Par contre, l'acide $6\,I_2O_5.3H_2O$ ne s'est pas laissé isoler. En outre, le composé à $4\,H_2O$ n'a été étudié que sous la forme deutérée $6\,I_2O_5.4\,D_2O$.

L'étude thermogravimétrique de l'acide iodique indique seulement un palier intermédiaire pour la formation de l'acide anhydroiodique [Duval ([1])]. Nous avons essayé de mettre en évidence d'autres stades de la déshydratation en faisant varier les conditions opératoires. Dans tous les essais, l'allure des courbes des divers acides reste toujours la même : pour une vitesse de chauffage de 150°/h, le palier de l'acide anhydroiodique s'étend de 110 à 200° ou de 150 à 220°, suivant que le creuset se trouve muni ou non d'un couvercle. Une nouvelle perte d'eau est suivie d'un troisième palier horizontal à partir de 250°. L'anhydride formé reste stable jusqu'à 360°. Il n'y a jamais mise en évidence d'un second palier intermédiaire pour l'acide $6\,I_2O_5.3\,H_2O$ [Chrétien ([2])].

L'acide iodique commercial possède, soit la composition HIO_3, soit la composition $6\,I_2O_5.5\,H_2O$. L'acide obtenu en faisant recristalliser l'acide iodique commercial dans l'acide nitrique à 68 %, suivant le procédé indiqué

par Unterzaucher ([3]) pour la préparation de l'acide anhydroïodique, correspond toujours à de l'acide iodique très pur HIO_3. Nous avons également préparé l'acide iodique deutéré DIO_3 par action de la vapeur d'eau lourde, soit sur I_2O_5, soit sur HI_3O_8 à l'abri de l'air humide. Pour l'une de ces préparations, les cristaux obtenus, conservés pendant trois mois au-dessus de $CaCl_2$, présentaient la composition $6\,I_2O_5.4\,D_2O$. L'acide DI_3O_8 se forme en chauffant lentement l'acide DIO_3 à l'abri de l'air humide.

2. Spectres infrarouges et leur interprétation. — Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge des divers acides iodiques entre 2 et 33 μ à l'aide de quatre spectrographes Perkin-Elmer à simple et double faisceau, portant respectivement des prismes en fluorure de calcium, chlorure de sodium et bromure de césium. Les cuves, à parois de sel gemme ou de bromure de césium, renfermaient respectivement la poudre sèche ou la poudre mélangée avec du nujol.

Nous avons comparé les divers spectres obtenus entre eux et avec celui de l'anhydride iodique, terme final de leur déshydratation. La structure de ce dernier composé a été déterminée récemment par Duval et Lecomte ([4]). Ces auteurs concluent à la présence dans I_2O_5 *d'un pont* I—O—I *avec des liaisons* I—O *différentes de celles des groupes* IO_2 en écrivant la formule $O_2I—O—IO_2$.

Comme on le voit sur les tableaux de spectres, le départ progressif de 6, 5 ou 2 molécules d'eau (ou d'eau lourde) pour aboutir à I_2O_5, ne provoque pas de changements très importants dans certaines régions du spectre.

Une étude aux rayons X de la structure de l'acide iodique permet de se rendre compte de la manière dont s'effectuent les départs d'eau progressifs. D'après Rogers et Helmholz ([5]), l'atome d'iode d'un groupe IO_3 forme trois liaisons fortes avec les trois atomes d'oxygène de ce groupement et trois liaisons plus faibles avec trois atomes d'oxygène de trois autres groupements. Lorsqu'un départ d'eau se produit entre deux molécules d'acide iodique sur trois, il se forme l'acide anhydroiodique (*fig.* 2).

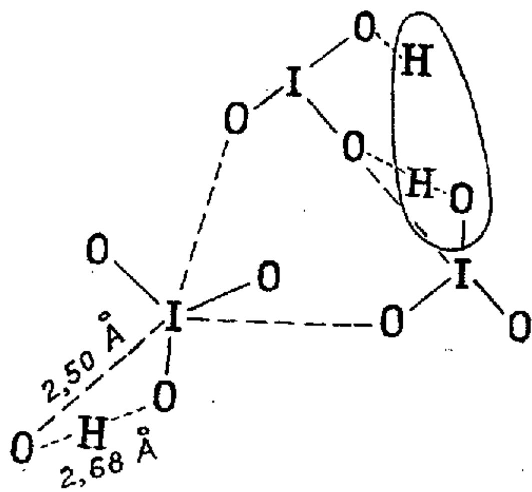


Fig. 1.

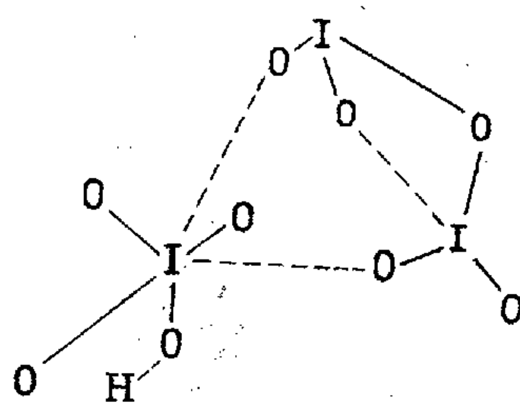


Fig. 2.

a. Vibrations des oxhydriles (OH *ou* OD). — La région des vibrations de valence de OH avec l'acide iodique présente seulement deux bandes situées à 2 793 cm^{-1} (aF) et à 2 267 cm^{-1} (m). Dans la région des bandes

de déformation de 1 500-1 000 cm^{-1}, on observe une seule bande assez forte à 1 165 cm^{-1}. Ces trois bandes se déplacent par deutération avec un rapport de 1,35 dans leurs nombres d'onde. Enfin, vers les fréquences plus basses, une seule bande à 570 cm^{-1} pour HIO_3 voit avec la deutération son nombre d'onde diminuer dans le rapport de 1,35.

D'après les résultats de l'étude aux rayons X de Rogers et Helmholz ([5]), l'atome d'hydrogène de l'acide forme une liaison bifurquée assez forte avec deux autres atomes d'oxygène de deux autres groupements IO_3. Par contre, dans une étude plus récente par diffraction des neutrons, Garrett ([6]) confirmant les résultats donnés par les auteurs précédents, relativement aux distances entre les atomes d'iode et d'oxygène, indique que les molécules d'acide forment des chaînes reliées par des liaisons hydrogène fortes et presque linéaires avec une longueur O—H—O de 2,686 Å. D'après Nakamoto, Margoshes et Rundle ([7]), la fréquence OH est en bon accord avec le résultat de la diffraction des neutrons. Relativement à OH libre on trouve, dans ce cas, la bande de valence de OH très déplacée : $\Delta\nu = 922$ cm^{-1} et pour une distance O—H—O de 2,68 Å, ν_{OH} se place à 2 778 cm^{-1}. La bande assez forte à 2 793 cm^{-1} correspond donc à la vibration de valence de OH avec une liaison hydrogène très forte. Le maximum de 1 165 cm^{-1} s'identifie probablement avec δ(OH); la bande moyenne à 2 267 cm^{-1} (déplacée à 1 690 cm^{-1} avec la deutération et un rapport de fréquence de 1,34) peut être un harmonique de la bande de 1 165 cm^{-1}. L'absorption assez forte dans la région de 570 cm^{-1} doit représenter la vibration de déformation gauche γ(OH).

Dans le cas de l'acide anhydroiodique $HIO_3 . I_2O_5$, il peut encore exister des liaisons hydrogène, mais le départ d'une molécule d'eau entre deux molécules voisines de HIO_3 provoque un déplacement des bandes dues à OH. On relève un assez grand nombre de bandes moyennes ou assez fortes à 2 155 (m), 1 919 (f), 1 730 (m), 1 275 (m), 1 100 (aF) et 1 017 (aF) cm^{-1}.

Dans le spectre de DI_3O_8, on observe la disparition de ces bandes, mais non leur déplacement. Une bande à 660 cm^{-1} disparaît également.

Enfin, si l'on passe au spectre de l'anhydride iodique, on constate évidemment la disparition de *toutes* les bandes relevées pour les acides entre 3 000 et 850 cm^{-1} environ.

b. Vibrations fondamentales des groupements IO_3. — Nous voyons que le groupe de bandes 805-835 cm^{-1}, représentant la vibration de valence symétrique I—O de IO_3 dans l'acide iodique, se retrouve à peine déplacé à 807-822 cm^{-1} dans HI_3O_8 et à 800-820-832 cm^{-1} dans I_2O_5.

La bande de valence antisymétrique ν_3 est relevée pour HIO_3 à 717-746-760-776 cm^{-1}. Dans les spectres de HI_3O_8 et de I_2O_5, on observe seulement deux bandes, respectivement à 745-770 cm^{-1} et à 725-745 cm^{-1}. Ces deux régions de forte absorption correspondent aux vibrations de valence I—O des groupements IO_2 ou IO_3. La grande ressemblance des

trois spectres étudiés et la continuité observée, lorsqu'on passe de HIO_3 à HI_3O_8 et à I_2O_5, nous conduit à modifier l'interprétation donnée antérieurement pour l'anhydride iodique [Duval et Lecomte (4)]. Pour les

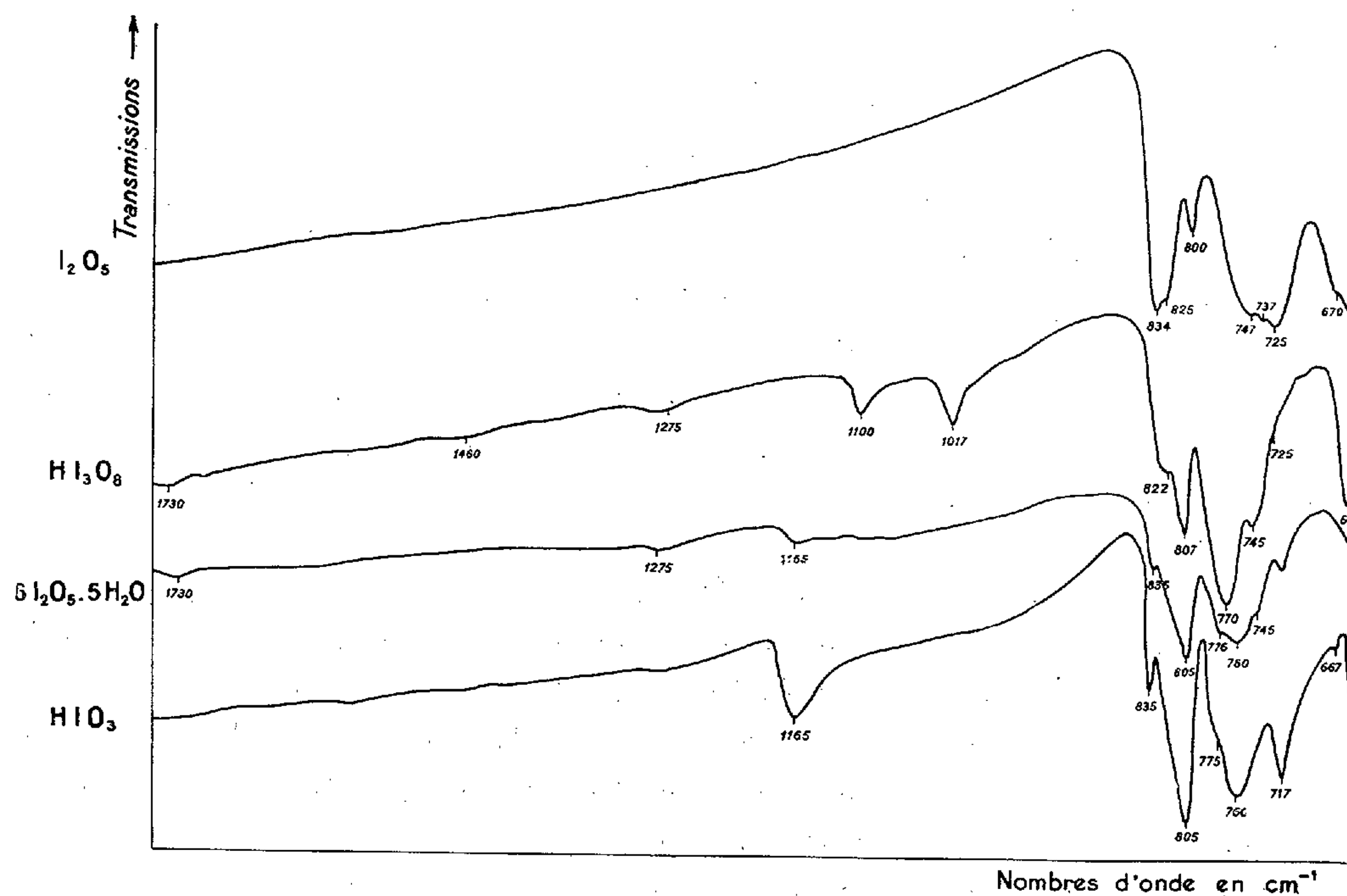


Fig. 3.

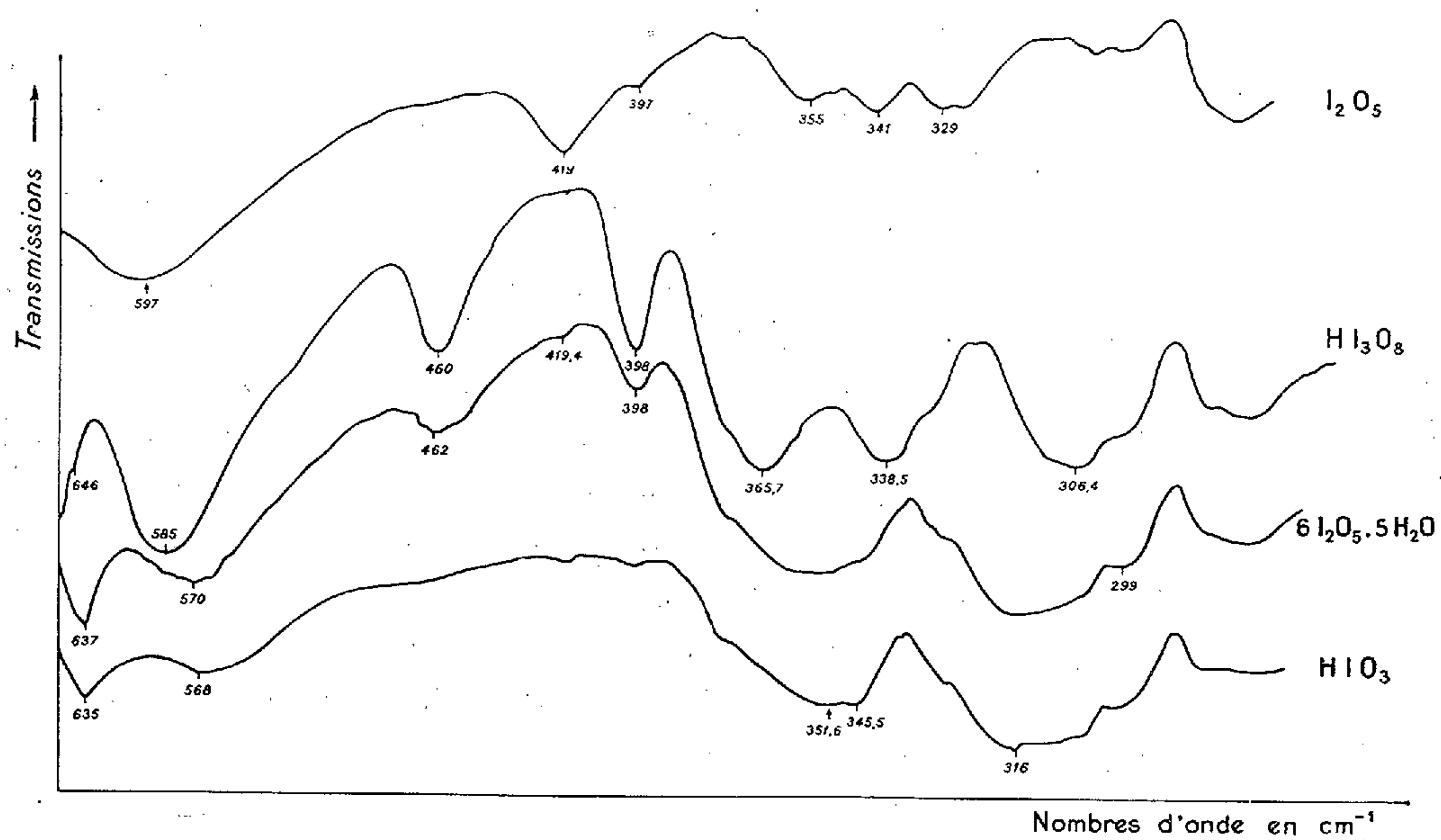


Fig. 4.

vibrations du groupement IO_2 dans I_2O_5, ν_s est représenté par les bandes 800-820-832 cm^{-1} et ν_{as} par les bandes de 725 et 745 cm^{-1}.

On sait que les deux bandes fortes à 354 et 316 cm^{-1} pour HIO_3 correspondent respectivement aux vibrations de déformation ν_2 simple et ν_4 double dégénérée du tétraèdre IO_3. Pour HI_3O_8, on retrouve des régions d'absorption très semblables à 351-345 cm^{-1} et à 306,4 cm^{-1}, qu'on peut attribuer aux vibrations de déformation des groupements IO_2 ou IO_3. De même, l'examen du spectre de l'anhydride iodique dans cette région montre une absorption assez forte à trois maximums. Ici encore la continuité des trois spectres nous incite à penser que cette bande à 355-341-329 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de IO_2 et non à l'harmonique 2δ de I—O—I comme la première interprétation l'indiquait ([4]).

c. Vibrations des groupements I—O—I. — Dans le spectre de HI_3O_8, deux groupes d'une ou plusieurs bandes vers 400 et 460 cm^{-1} et entre 515 et 646 cm^{-1} sont à rapprocher des absorptions de HIO_3 à 635 cm^{-1} d'une part et de I_2O_5 à 597 cm^{-1} et 420 cm^{-1} d'autre part.

Dans la molécule de I_2O_5, il existe des liaisons différentes pour le pont I—O—I et pour les groupes IO_2. La bande forte et très large, relevée à 597 cm^{-1}, correspond à la vibration asymétrique de valence ν_{as} de I—O—I. La bande de 420 cm^{-1} moins forte serait la bande correspondant à la vibration de valence symétrique ν_s de I—O—I. En examinant toute une série de spectres de l'anhydride iodique, nous avons constaté que la bande signalée antérieurement ([4]) à 688 cm^{-1} était une bande parasite. Il s'ensuit une modification dans l'interprétation des bandes de 597 et 420 cm^{-1} comme nous l'indiquons plus haut.

L'étude de structure aux rayons X de l'acide iodique a montré que les trois atomes d'oxygène, proches de l'atome d'iode, se situent à des distances de 1,81, 1,89 et 1,80 Å alors que les trois atomes d'oxygène des trois groupes voisins les plus proches apparaissent à 2,45, 2,70 et 2,90 Å. L'oxygène du groupement hydroxyle serait l'atome situé à la distance de 1,89 Å. Il forme une liaison O—H—O forte et presque linéaire de longueur 2,68 Å et très proche du rayon I—O de Van der Waals de 2,50 Å [Garrett ([6])]. Lorsqu'il se produit un départ d'eau dans l'acide iodique, deux de ces liaisons hydrogène sur trois sont rompues et remplacées par des liaisons I—O—I entre les deux atomes des deux groupements HIO_3 qui perdent une molécule d'eau. Il se forme ainsi deux ponts I—O—I par molécule de HI_3O_8 assez proches de celui qui existe dans I_2O_5, mais avec des longueurs I—O un peu différentes. Ces deux groupes I—O—I peuvent vibrer l'un par rapport à l'autre en donnant naissance à deux groupes de bandes pour chaque vibration de I—O—I. Pour la vibration de valence de I—O—I, on relève un premier groupe de bandes fortes à 515-580-545 cm^{-1} qui correspond à ν_{as} de I—O—I dans I_2O_5 et deux bandes fortes à 460 et 398 cm^{-1} qui représentent des vibrations de valence symétriques ν_s de la liaison I—O du pont I—O—I.

d. Acides intermédiaires. — Les spectres de l'acide iodique intermédiaire 6 I_2O_5.5 H_2O ou 6 I_2O_5.4 H_2O (ou 4 D_2O) et ceux des acides bien

définis HIO_3 et HI_3O_8 montrent que l'influence du desséchant, comme l'action de la chaleur provoquent une déshydratation progressive sans aucune mise en évidence d'une structure particulière. En effet, il n'apparaît aucune bande nouvelle sur leurs spectres, mais on y relève des maximums qui appartiennent, soit au spectre de HIO_3, soit à celui de HI_3O_8.

Ces résultats n'excluent pas la possibilité d'existence de ces divers acides intermédiaires dans d'autres conditions opératoires.

e. Sels de l'acide anhydroiodique. — Ceux-ci sont assez remarquables par le fait qu'ils donnent des spectres très semblables à celui de HI_3O_8 notamment dans la région des vibrations de valence de IO_2 (*fig.* 5).

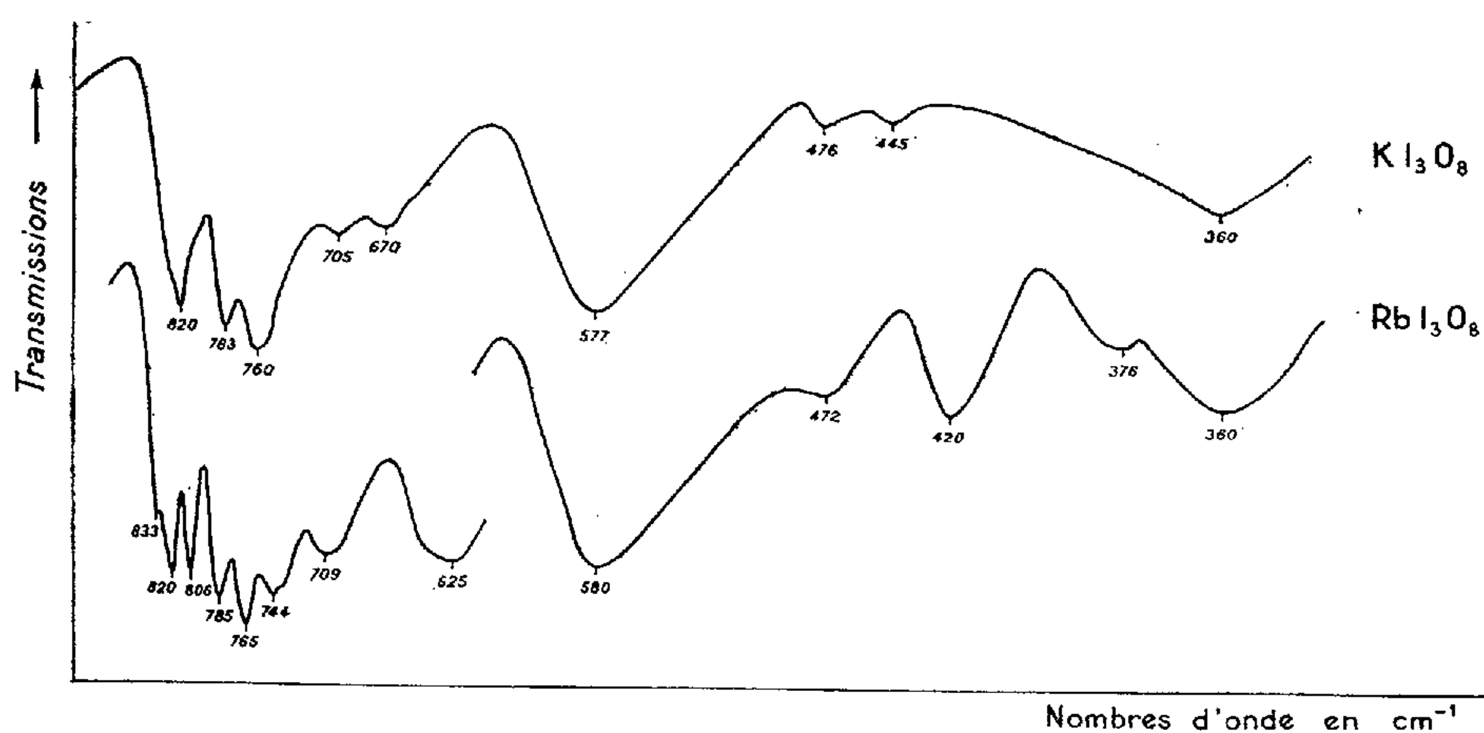


Fig. 5.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 16, 1957, p. 224.

(2) P. CHRÉTIEN, *Ann. Chim. Phys.*, (7), 15, 1898, p. 358.

(3) J. UNTERZAUCHER, *Ind. Chim. belge*, 18, nº 1, 1952, p. 19.

(4) C. DUVAL et J. LECOMTE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 79, nº 6, 1960, p. 523.

(5) M. T. ROGERS et L. HELMHOLZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 278.

(6) B. S. GARRETT, *U. S. Atomic Energy*, Comm. O. R. N. L. 1745, 1954, 149 pages.

(7) K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6483.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne,*
Laboratoire de Recherches microanalytiques, E. N. S. C. P.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les sels des pentènediones-δ. Observations préliminaires concernant le cas particulier de la tétraphényl-*1.2.4.5 *pentènedione-*1.5. Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, Guy Rio, Yves Fellion** et **Jean-Jacques Basselier.**

Étude théorique servant de préface à des travaux dont l'objet est de rechercher si les pentènediones-δ acycliques ne peuvent pas former, avec les acides, des sels à structure résonnante de type autre que celui de la structure pyrylium hexacyclique communément admise. Premières indications sur les compositions des sels de la tétraphénylpentènedione symétrique avec les acides.

Les pentènediones-δ sont caractérisées par une grande tendance à donner, indifféremment avec les acides et avec les alcalis, des sels, auxquels la présence de substituants arylés, surtout en 1, 3 et 5, confère une coloration accentuée [*voir* en particulier (1)].

Une opération d'identification (2) concernant la tétraphényl-1.2.4.5 pentènedione-1.5, I, nous ayant fait prendre contact, à la suite de nombreux auteurs, avec cette remarquable propriété, nous avons eu l'impression que, malgré les importants travaux antérieurs, il restait encore des obscurités dans ce domaine, principalement en ce qui concerne les constitutions.

Seuls les sels des acides ont fait, jusqu'ici, l'objet d'études approfondies, sans doute pour des raisons de commodités, tant expérimentales que théoriques. Il y a là, déjà, quelque chose dont on pourrait s'étonner, les deux sortes de sels ayant des relations mutuelles trop étroites pour que les constitutions des uns puissent être réglées indépendamment de celles des autres.

a. Les constitutions des sels des pentènediones-δ. — La formule universellement admise pour les sels des acides est la formule pyrylium, II, proposée par Baeyer et Piccard (3) pour les pentènediones aliphatiques et adoptée par Dilthey dès les débuts (4) de sa belle série de publications. En dépit de cet accord unanime, la structure pyrylium n'est peut-être pas entièrement satisfaisante : elle soulève quelques difficultés dont certaines n'avaient pas échappé à Dilthey lui-même. N'en retenons, pour le moment, que celle qui est relative au jumelage des formules des deux catégories de sels, ceux des acides et ceux des alcalis.

Ces formules, en effet, doivent traduire par-dessus tout, d'abord le caractère amphotère, si nettement accusé, des pentènediones, et ensuite les colorations de leurs sels.

Manifestement la structure pyrylium s'accommode plutôt mal de ces exigences, aussi bien qu'elle convienne à expliquer la salification par les acides. Son seul chromophore est l'enchaînement cyclohexatriénique, trop peu actif pour justifier à lui seul des couleurs allant parfois jusqu'au

rouge, comme le montre la comparaison [1] avec les sels azotés correspondants, les sels de pyridinium, III, où l'azote remplace l'oxygène. De plus, comme l'avait noté Dilthey, elle est complètement défaillante pour rendre compte des étroites relations (conditions de formation et colorations) entre sels des acides et sels des alcalis.

b. Les structures résonnantes ouvertes. — Le problème, s'il se présentait aujourd'hui pour la première fois, suggérerait, avant toute autre solution, les structures résonnantes ouvertes. Considérant la forme énolique, V, on voit que l'addition d'un acide donne le sel IV et l'action d'un alcali le sel VI, celui-ci étant formé avec élimination d'une molécule d'eau. Les résonances du cation et de l'anion sont du même type, celui pour lequel Schwarzenbach [5] a proposé le nom suggestif de « type cyanine ». Elles suffisent amplement à expliquer à la fois les stabilités des deux sortes de sels, donc le caractère amphotère de la dione, et les colorations. On pourrait alors en conclure à l'abandon pur et simple de la structure pyrylium pour les sels des acides, si n'intervenaient pas les données de la composition centésimale, qui font ressortir une différence d'une molécule d'eau entre les formules II et IV, la première étant, en quelque sorte, l'anhydride de la seconde. Or les analyses des auteurs sont en faveur de la composition « anhydre », à part de rares exceptions [4], [6] sur lesquelles nous nous proposons de revenir par la suite. La formule pyrylium, II, paraîtrait ainsi établie sans retour.

Il n'en reste pas moins, pour la structure résonnante ouverte, IV, un haut degré de probabilité, ainsi que l'établissent, en plus des considérations théoriques, des faits expérimentaux probants, dont certains tout récents.

Il faut citer déjà les β-dicétones, dont les formes énoliques, VIII, sont les vinylogues inférieurs des formes énoliques, V, des pentènediones. Comme celles-ci, et pour des raisons théoriques similaires, les β-dicétones doivent avoir des propriétés amphotères les rendant aptes à se combiner aussi bien aux acides forts, VII, qu'aux alcalis, IX, avec cette différence que la résonance doit être moins accentuée, ici, du moins si l'on en juge par le fort effet hypsochrome général de l'enlèvement d'un vinylène à tout système résonnant, surtout à une chaîne du type cyanine. Dans les faits, à l'inverse de ce qui s'est passé pour les pentènediones, les sels métalliques des β-dicétones sont plus connus que ceux des acides : ceci tient, là encore, à une raison d'ordre pratique, divers métaux formant des chélates qui doivent à leur structure cyclique très spéciale une grande stabilité.

Cependant certains sels d'acides ont été décrits. Le plus ancien est, probablement, le sel chlorhydrique, X, de la dimédone [pour la constitution, *voir* [7]]. Des sels bien définis de β-dicétones à chaînes ouvertes ont également été obtenus [Eistert [7]].

Au stade vinylogue supérieur, celui des pentènediones, on peut poser en règle que, chaque fois que se trouvent dans une molécule deux fonctions oxo (aldéhyde ou cétone) séparées par une chaîne penténique munie d'un proton énolisable, le corps a la propriété de se combiner indifféremment aux acides forts et aux alcalis, avec un effet bathochrome considérable. Les exemples illustrant cette règle sont très nombreux. Les plus intructifs, pour ce qui concerne notre sujet, sont ceux où la cyclisation pyrylium n'est pas possible, mais où les sels des acides se forment tout aussi bien et sont parfois tout aussi colorés, sinon même beaucoup plus. Citons-en simplement deux exemples, l'un ancien, l'autre au contraire tout récent. Le premier ([8]) est celui des sels cristallisés, incolores, de l'aldéhyde *p*-hydroxybenzoïque, XI; l'autre [Rigaudy et Nédélec ([9])] est celui des sels cristallisés de l'hydroxyméthylène-anthrone, XII, dont les colorations vont jusqu'au rouge.

Pour ces diverses raisons il y avait lieu de se demander pourquoi les dioxopentènes à chaînes libres ne donnaient pas la résonance ouverte avec les acides. Tel est l'objectif général que nous avons assigné à nos recherches.

c. Observations sur les compositions des sels des acides. — Pour partir d'une base sûre, il était nécessaire d'avoir une connaissance exacte de la composition des sels. Or, les données analytiques antérieures ne pouvaient répondre à nos préoccupations. En particulier, elles ne permettaient pas de régler avec une sécurité suffisante la question, essentielle à nos yeux, de la présence ou de l'absence de la molécule d'eau qui différencie la structure ouverte de la structure cyclique, compte tenu surtout de l'éventualité d'états intermédiaires d'hydratation, correspondant à des sels polymoléculaires que nous envisagerons ultérieurement et que rien n'autorise à écarter *a priori*.

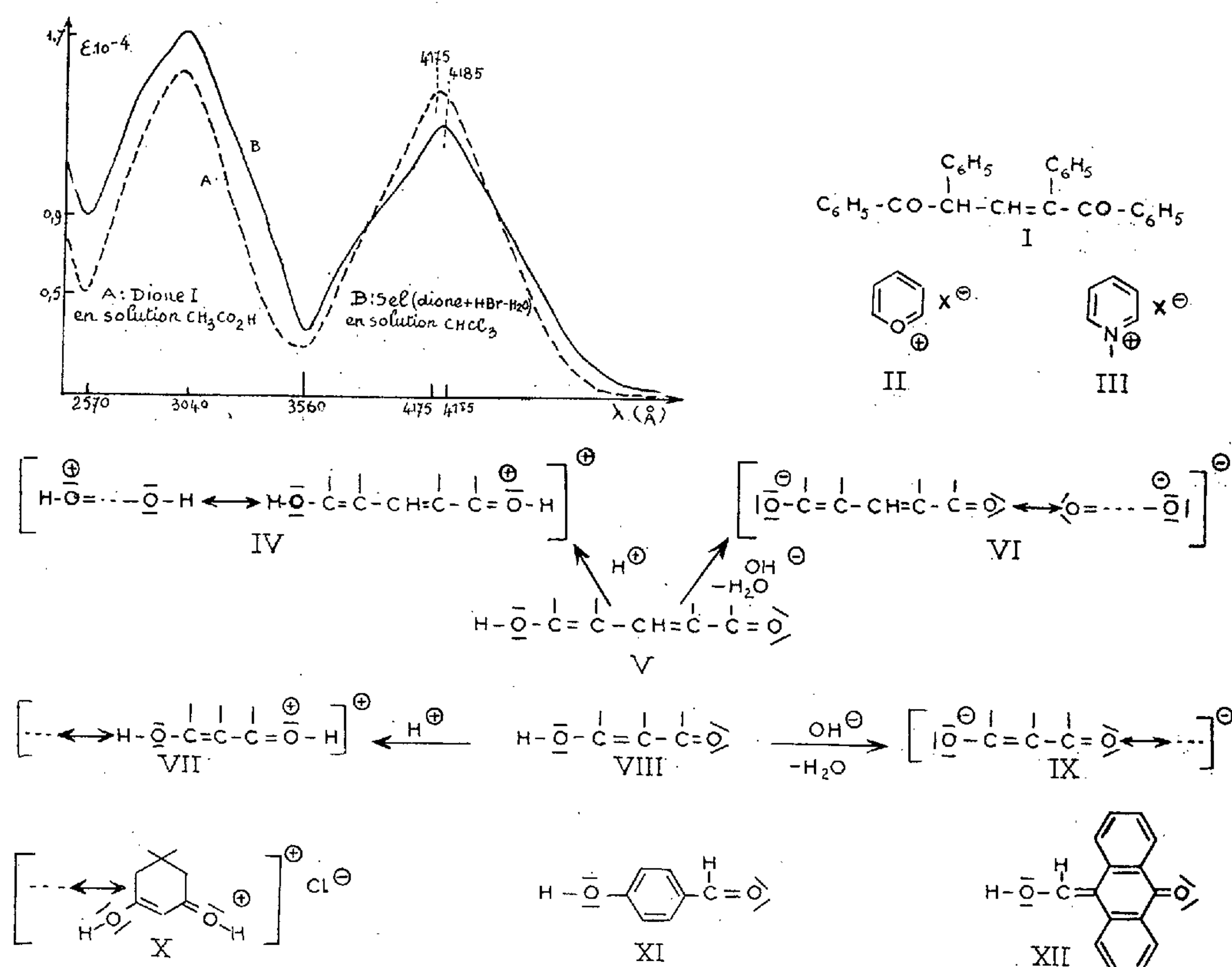
Deux causes principales d'incertitudes étaient à considérer. D'une part, l'existence de sels à plus d'une molécule d'acide, qui devait faire suspecter le risque d'états de salification insuffisamment bien définis. D'autre part, la détermination de l'oxygène par différence, trop imprécise, surtout quand l'analyse ne portait que sur un élément, halogène ou azote. Ajoutons-y pour mémoire la facilité d'hydrolyse pour certains sels, parfois simplement par l'humidité atmosphérique, quand celle-ci atteint un taux élevé.

Sans importance quand la formule pyrylium était hors de discussion, de tels flottements n'étaient plus acceptables pour une étude plus approfondie.

d. Conditions de formations des sels des acides. — Nos premiers efforts ont porté sur la tétraphényl-1.2.4.5 pentènedione-1.5, I, dont on pouvait attendre les meilleurs effets de résonance par son quadruple garnissage phénylique des sommets et par sa *symétrie*. Elle avait, en outre, l'avantage de garder libre de substituant le carbone 3, susceptible de prendre la

position γ, qui forme, avec α et α', l'un des trois sommets les plus actifs d'un hétérocycle hexagonal.

Cette dione se combine avec des acides même faibles comme l'acide acétique : sa solution dans ce réactif est jaune intense et la salification paraît y être, sinon complète, du moins très poussée, d'après les coefficients d'absorption (*fig.* 1). Mais aucun sel n'est isolable à l'état cristallisé, parce que l'acide s'élimine intégralement par simple évaporation de la liqueur à froid, sous vide potassique, avec récupération de la dione inaltérée.



Les sels cristallisables n'apparaissent que pour une force suffisante de l'acide. Dans notre cas particulier, c'est à partir de l'acide oxalique seulement qu'ont été formées les premières combinaisons solides.

Chose singulière, il se fixe alors, non pas une molécule d'acide, mais deux. On peut, sans doute, obtenir des sels à un seul acide, mais dans ce cas, pour aboutir à une matière bien définie, il faut des précautions particulières à chaque acide.

Avec les acides les plus forts, iodhydrique et perchlorique, on arrive à ce résultat imprévu que, seuls, se forment les sels à une molécule unique d'acide, comme si les deux réactifs avaient un pouvoir de combinaison moindre que celui des acides plus faibles. Cette simplification explique sans doute, au moins en partie, pourquoi beaucoup d'auteurs ont utilisé,

de préférence à tous autres, l'acide perchlorique, quand ils avaient à salifier des pentènediones.

La deuxième acidité qu'accepte la dione doit être, elle aussi, une acidité forte. En conséquence la deuxième acidité d'un diacide, comme l'acide oxalique ou l'acide sulfurique, ne suffit pas à la saturation et il se fixe une deuxième molécule du diacide; alors le sel acide est formé avec quatre acidités.

Dans tous les cas la deuxième molécule d'acide est beaucoup moins solidement accrochée que la première et, quand l'acide est gazeux ou volatil, elle s'élimine par chauffage : c'est même un des modes pratiques de préparation du sel monoacide correspondant. Par contre la première molécule est énergiquement fixée et, ce que laisse prévoir la composition centésimale précisée plus loin, ne peut être séparée par chauffage sans altération totale de la dione. Le sel manifeste, d'ailleurs, une grande résistance à la chaleur. La réunion de ces deux propriétés chez le « bis-sulfate » aboutit à l'effet remarquable d'une matière organique émettant, presque sans dommages, de l'acide sulfurique concentré par chauffage à une température aussi élevée que 250°.

Les descriptions détaillées des sels, de leurs analyses et de leurs propriétés requièrent des exposés à part. Indiquons seulement, dès maintenant, la conclusion générale de cette longue étude, en ce qui concerne les compositions. Les sels à deux acides sont formés par union pure et simple des trois molécules, *sans* élimination d'eau, soit : dione + 2 HX. Les sels à un seul acide sont formés *avec* élimination d'une molécule d'eau, soit : dione + HX — H_2O.

Il est à signaler accessoirement que les deux sels doivent avoir un précurseur, terme intermédiaire instable, se manifestant, au moins dans certains cas, par une coloration rouge éphémère et une bande d'absorption, avec maximum vers 5 500 Å, bien distincte des bandes des sels stables, à maximums situés respectivement (*fig.* 1) vers 3 040 Å et vers 4 185 Å.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) A. T. Balaban, V. E. Sahini et Miss E. Keplinger, *Tetrahedron*, 9, 1960, p. 163.

(2) J. J. Basselier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 700.

(3) A. Baeyer et J. Piccard, *Liebigs Ann.*, 384, 1911, p. 208.

(4) W. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, 94, 1916, p. 53.

(5) G. Schwarzenbach et R. Weber, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1942, p. 1628.

(6) W. Schneider et A. Ross, *Ber.*, 55, 1922, p. 2775.

(7) B. Eistert, E. Merkel et W. Reiss, *Ber.*, 87, 1954, p. 1513.

(8) M. Gomberg et L. H. Cone, *Ann.*, 376, 1910, p. 235.

(9) L. Nédélec et J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1960, p. 1204.

MÉTHODOLOGIE MATHÉMATIQUE. — *Fondements et valeur pratique d'une heuristique rationnelle.* Note de M. **Georges Bouligand.**

Influence à long terme du programme de Leibniz. Retour à une orientation des idées disponibles. De l'inventaire historique à une base épistémologique $\mathcal{B}$, puis de $\mathcal{B}$ aux règles valables pour tous les thèmes ou graduellement restreintes, à l'approche du thème étudié.

1. Pour fonder une méthode universelle de recherche, Leibniz misait sur une symbolique permanente, applicable en premier lieu à la logique, doctrine du raisonnement. En matière de déduction comme en matière d'invention, il proposait de réduire les combinaisons d'idées à des combinaisons de leurs signes respectifs et les opérations mentales à des opérations de type mathématique. L'espoir de dominer tout champ cognitif (mathématisable) exigeait un soin à la notation, bien visible dès l'origine du calcul infinitésimal, qui bientôt fut l'*outil* de choix (et l'est resté) en physique des milieux continus. L'intérêt de la symbolique s'est accru par le rôle conféré à la numération binaire. Au-delà des champs numériques, Leibniz concevait une analyse géométrique pour étude directe des propriétés de situation. D'où, une suite d'étapes marquée de noms illustres, Grassmann, Boole, Russell et Whitehead, Hilbert, Gödel et un bloc mathématique rajeuni, avec interdépendances précises : nous les voyons s'exercer de la numération binaire et de la logique aux machines électroniques, bientôt prêtes à démêler le vrai du faux ! La formalisation livre en outre une notation générale tandis que fructifierait l'arithmétisation du système formel. Dans l'attente, l'esprit doit contrôler l'activité mécano-cybernétique, et pensant en avant-projet, aller d'ouvertures graduelles d'un acquis sur du plausible à des consécrations déductives. Un travail conscient succède alors à une phase préparatoire, appuyée par des *règles heuristiques*, sauf chez les pionniers qui d'instinct, cheminent plus ou moins près de ces règles.

2. En vue de ce dessein moins rigide il faut, après bilan des idées disponibles, veiller aux manières de les combiner propres à en susciter de nouvelles, peu nombreuses, mais peut-être décisives. L'aléa qu'il faut alors dominer se concrétise au souvenir d'obstacles ou « seuils » longtemps inviolés, faute de modèles ou solidairement d'axiomatiques adéquates, en des questions de consistance (nombres $a + bi$, études comparées de plusieurs géométries), faute aussi de pouvoir étendre une méthode résolutive quand un groupement de problèmes s'amplifie. Malgré cela, il n'est pas utopique de chercher par un examen préalable de cas simples, à provoquer une orientation favorable, fruit d'un déterminisme plus ou moins astreignant (il peut donner autre chose qu'un objectif désiré) et apte à

parfaire des chaînes sur le point d'apparaître. En voici deux exemples relatifs, l'un à la déduction, l'autre à un effort de redécouverte parfois prolongeable.

I. Arrêté par une trame incomplète (fragments de notes prises dans un cours) laquelle voudrait établir un résultat connu, un peu caché pourtant, on en retrouve souvent le fil en s'appliquant à demander par lettre une aide sur un point précis : l'attention déployée réagit à temps pour épargner l'envoi.

II. La production pour un examen d'un texte, guidant les candidats par les voies du programme vers des résultats peu connus, se mêle d'imprévu : d'abord en entraînant l'auteur à persévérer dans son échappée au-delà du temps consenti; ensuite, en le portant au besoin sur du nouveau.

4. En ces exemples, le déterminisme associatif est réel : il s'est manifesté en coordonnant des objets, dont certaines liaisons restaient indécises. Pour reproduire des effets de ce genre, on peut tirer parti d'une base épistémologique $\mathcal{B}$, livrée par l'inventaire historique $\mathcal{I}$ (d) des notions, méthodes et résultats postérieurs à une date d convenue. Organisée en tenant compte du dualisme PS (problèmes-synthèse) la base $\mathcal{B}$ est par convention le *jalonnage minimal* qui théoriquement, permet à un expert de « redécouvrir et justifier » les apports retenus dans $\mathcal{I}$ (d) : elle peut en fait n'étayer qu'une branche du patrimoine mathématique à la date d. En l'étendant à sa totalité, on voit que $\mathcal{I}$ s'est élargi durant chaque siècle, d'où évolution de $\mathcal{B}$ pouvant affecter l'heuristique rationnelle $\mathcal{H}$, tributaire de $\mathcal{B}$, comme il est advenu à l'étape Leibniz-Newton, à l'étape ensembliste autour de 1900, puis à l'étape Einstein, tout cela venant en fin de compte enrichir $\mathcal{I}$. Le cycle $\mathcal{I} \rightarrow \mathcal{B} \rightarrow \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{I}$ est d'ailleurs répétable, ce qui peut accroître en nombre les règles de $\mathcal{H}$.

5. *Etude historico-critique.* — Fonder $\mathcal{H}$ sur de tels principes m'engage à rappeler qu'à l'ère pythagoricienne, on mesurait à sa valeur le rôle de la *construction* et les « Éléments » écrits ensuite par plusieurs auteurs y ont insisté. Huit siècles après, Proclus a retenu deux tendances, l'une vers les problèmes, l'autre vers les théorèmes, en faisant présumer PS.

Puis, sur tout le règne de la pensée aristotélicienne, l'attrait d'une mathématique autonome déduite de prémisses acceptées, à éclipsé PS. Demeuré chez Leibniz, cet attrait le sollicite vers la marche des principes à leurs conséquences et vers la marche inverse, remontant d'*effets* à leurs *causes* : première rencontre un peu timide de la causalité, laissée en arrière du symbolique. Mais la fécondité du calcul infinitésimal a relancé PS en lui conférant un régime bien établi, dès le stade Euler-Lagrange où la physique a produit tant de problèmes. Les idées de constructivité, causalité ont en définitive des racines implantées dans le passé, tout près de PS.

Ces remarques permettent d'assouplir le type de prolongement donné par l'heuristique $\mathcal{H}$ à la logique (1) en réduisant $\mathcal{H}$ à des règles indépen-

dantes du thème θ. Si l'on peut, en principe, débattre la stabilité de tout théorème, cette démarche serait inopérante en fait si l'effort mathématisant ne parvenait à définir ce qu'on entendra, d'une manière plus ou moins naturelle, par un *voisinage* des hypothèses et aussi bien, des conclusions : pareille situation négative s'offre en analyse diophantienne. D'où, l'opportunité fréquente d'*étendre un ensemble,* sur les éléments duquel on raisonne : Euler le faisait déjà en subordonnant la théorie des nombres à celle des fonctions. En outre, dans une théorie en gestation, si le recours à la causalité consiste souvent, pour une *conclusion prescrite,* à trouver le faisceau d'hypothèses FH minimal, il importe, au-delà, de voir en général comment une variation de FH modifie la dite conclusion, ce qui englobe l'enquête de stabilité dont j'ai rappelé le rôle en physique et dans les groupements unitaires de problèmes s'y rattachant [2].

On pourrait alors songer à un système maximal des règles indépendantes de θ; il engloberait constructivité, causalité à *conclusion variable* et règle statistique pour un processus de mesure tout à fait général (distribution de masses comportant au besoin des masses finies).

6. Mais le seul recours à des règles indépendantes de θ répète les inconvénients du critère universel de convergence, quant aux séries. L'objectivité physique de l'examen séparé de stabilité (une fois précisés les voisinages), suggère d'accepter des règles plus souples comme il est d'usage, faute de méthode résolutive générale, lorsqu'on établit une liste de méthodes en partant de celles applicables à des cas nombreux (approximations successives). Or, dans l'actuel domaine, une situation pareille à celle rencontrée pour la stabilité se reproduit devant le passage *local* $\rightarrow$ *global,* le local ne se déterminant que par des voisinages. Pour le physicien, leur efficacité est souvent exprimée par un ordre de grandeur : en particulier la simultanéité n'a qu'une valeur pratique, purement locale. Ces remarques nous entraînent à la fois vers les incidences de telle règle sur telle autre (exemple : stabilité de la construction) et vers d'autres prescriptions physiques : impossibilité de faire une théorie des champs sans doter l'*univers* (ou ensemble des événements) de certaines hétérogénéités, telle l'attribution d'une métrique *ad hoc.* Ici, résonance en mathématique ensembliste, où les ensembles proposés ne seront retenus, comme objets d'étude, qu'à partir du moment où des *structures,* algébriques, topologiques, métriques (longueur, aire, volume, etc.) leur auront été conférées, ce qui élague du paradoxal. Cette manière d'organiser des ensembles déblaie les voies d'accès à des questions où des images gratuites hantent l'esprit. Je pense aux actions microphysiques (ultralocalisées) qui n'en produisent pas moins, à un ordre de grandeur pratiquement fixe, un flux de très hautes énergies, en vertu desquelles deux champs distincts ont des interactions macroscopiques. Cette coexistence d'ordres de grandeur extrêmes et en opposition, a lieu pour la fission d'une part, les champs gravifique et électromagnétique d'autre part, à l'intérieur d'une étoile. En terminant sur cette

évocation, je ne puis trouver meilleur cas où la valeur de l'heuristique rationnelle s'en tient à *poser* un redoutable problème (3). Le fait de poser des problèmes a toujours un intérêt dès qu'il s'accompagne d'exemples capables d'amorcer un courant d'activité heuristique.

(1) G. BOULIGAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3922.
(2) Pour les groupements, unitaires ou non : *loc. cit.*, p. 1409-1412. Pour les groupements en général : *loc. cit.*, p. 1161-1164 et 1948-1950.
(3) *Dialectica*, 11, 1957, p. 121-139 et 14, 1960, p. 167-175.

POLARIMÉTRIE. — *Sur le calcul des pouvoirs rotatoires et rotativités des hydrocarbures saturés.* Note (*) de M. **René de Mallemann.**

La *réfractivité* et la *rotativité* correspondent à une propriété générale de la matière, spécifique de sa constitution [elles désignent respectivement deux modes (connexes) de la *polarisabilité* dans un champ électrique variable, l'une « longitudinale », l'autre transversale ou « tournante », corrélative de la présence d'un champ magnétique]. L'étude expérimentale d'un grand nombre de corps, observés chacun dans les états liquide et gazeux ([1]), nous avait conduit à distinguer (comme pour les réfractivités) deux genres (fondamentaux) de rotativités : *a.* les unes se rapportant à des *couples* d'atomes et caractéristiques de leurs *liaisons* de valence (rotativités *covalentes*), dont les types se rencontrent surtout parmi les composés organiques; *b.* celles qui caractériseraient des atomes ou des ions *libres* (rotativités atomiques ou *ioniques*) ([2]). La présente communication se réfère à un cas bien étudié du premier genre.

Les mesures des pouvoirs rotatoires des hydrocarbures saturés gazeux (jusqu'à l'hexane inclusivement) avaient montré que, dans cette série, les rotativités (moléculaires) augmentaient régulièrement d'à peu près 55 μrad quand le nombre N des atomes de carbone croît d'une unité ([3]), fait qui conduit à la valeur 27,5 μrad pour la rotativité (indubitablement covalente) d'un couple —C—H.

D'autre part, $4 \times 27{,}5 = 110$ μrad, nombre qui correspond quasi exactement au pouvoir rotatoire moléculaire du *méthane* gazeux (donc à sa rotativité) ([4]). Cette concordance semblerait indiquer que la contribution de la liaison *simple* C—C est extrêmement petite (négligeable à l'approximation des mesures actuelles; il paraîtrait difficile de l'interpréter autrement) ([5]).

Quoi qu'il en soit, les rotativités des carbures d'hydrogène de la série du méthane peuvent se calculer assez exactement à partir de la formule $[\Omega]_M = 55{,}3\,(N + 1)$, N allant de 1 au-delà de 30; les vérifications sont seulement limitées du fait qu'au-delà de $N = 16$, les carbures (normaux) sont *solides* aux températures ordinaires (*voir* plus loin).

D'autre part, MM. Gallais et Voigt ont fait connaître récemment ([6]) une formule qui permet le calcul des *pouvoirs rotatoires* $[\Lambda]_M$ des hydrocarbures en question, avec une approximation excellente, par addition de « modules de liaison » C—H et C—C.

Il y a lieu de rappeler à ce propos que la décomposition de la *rotation* spécifique $[\Lambda]$ en une somme de rotations partielles indépendantes ne se justifierait *théoriquement* que dans le cas des *gaz* (peu comprimés). Pour les états plus condensés, l'addition vaudrait seulement, en toute rigueur, à partir des *rotativités* $[\Omega]$, qui sont des *invariants*, au sens physique du

mot, c'est-à-dire des grandeurs indépendantes de la température et de la pression, dans un fluide isotrope. Les auteurs ont d'ailleurs soin de préciser que leur formule s'applique exclusivement aux hydrocarbures *liquides à* 20°. (Il est clair que le calcul n'aurait aucune signification pour le *méthane* dont la température critique est — 82°,5.)

Sous ces réserves, nous avons remarqué qu'il suffisait d'une modification insignifiante (la substitution du nombre 182,5 au nombre $b = 182$ de MM. Gallais et Voigt), pour exprimer les pouvoirs rotatoires $[\Lambda]_M$ sous une forme très simple, rappelant celle des rotativités $[\Omega]$, et d'en déduire des conclusions intéressantes.

On aurait en microradians, pour $\lambda = 578$ mμ :

$$[\Omega]_M = 55{,}3\,(N+1) \qquad [\Lambda]_M^{20°} = 36{,}5\,(2N+1).$$

Les résultats calculés et observés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Hydrocarbures, $C^N H^{2N+2}$, $\lambda = 578$ mμ.

		$[\Lambda]_M^{20°}$		$[\Omega]_M$		
	N.	calc.	obs.	calc.	obs.	$[\Lambda]_M^C$.
Méthane	1	Inexistant		110,6	110,5	114
Éthane	2	182,5	—	165,9(*)	160	167
Propane	3	255,5	256,5	221,2	220,5	229
Butane	4	328,5	330	276,5	276,5	287,5
Pentane	5	401,5	401	331,8	332	345
Hexane	6	474,5	474	387,1	387	402,5
Heptane	7	547,5	547	442,4	443	460
Octane	8	620,5	620	497,7	498	517,5
Nonane	9	693,5	694	553,0	555	575
Décane	10	766,5	766	608,3	610	632,5
Undécane	11	839,5	838	663,6	662	690
Dodécane	12	912,5	912	718,9	719	747,5
Tétradécane	14	1 058,5	1 058	829,5	830	862,5
Hexadécane	16	1 204,5	1 200	940,1	943	977,5
Décyltétracosane	34	2 518,5	2 511	1935,5	1940	2 012,5

Tous les nombres sont exprimés en microradians-œrstedts.

(*) Le nombre calculé pour la rotativité de l'*éthane* est nettement trop grand, le nombre observé 160 paraissant indiscutable (d'après nos mesures et celles de L. R. Ingersoll). Tout se passerait donc comme si la contribution de la liaison C—C était ici *négative*. Il paraît plus naturel d'interpréter ce fait par un effet réducteur dû au voisinage *direct* de deux groupes méthyle, réduction qui « surcompenserait » la contribution *positive* (certainement très faible) de la liaison C—C. MM. Gallais et Voigt ont mis en évidence de tels « *effets de structure* » dans la série des carbures éthyléniques (contributions inégales de la double liaison C=C suivant que celle-ci se situe en position 1.2 ou 1.3.

Il semble, en effet, que la réduction disparaisse dès la présence d'un chaînon intermédiaire (propane). Les nombres observés tendraient plutôt à augmenter très faiblement avec N et, dans l'ensemble, l'accord est satisfaisant en traitant C—C comme négligeable. (L'éthane n'a pas encore été observé dans l'état *liquide* : $t_c = 32°{,}5$; d'après ce qui précède, des mesures ne manqueraient pas d'intérêt.)

D'autre part, si n désigne l'indice de réfraction, on a par définition

$$\Omega = f\Lambda, \qquad f = \frac{9n}{(n^2+2)^2};$$

d'où

$$f^{20°} = \frac{[\Omega]_M}{[\Lambda]_M^{20°}} = \frac{55,3}{36,5}\,\frac{N+1}{2N+1} = 1,515\,\frac{N+1}{2N+1}$$

et

$$\lim f^{20°}_{N \succ \infty} = \lim \frac{\Omega}{\Lambda^{20°}} = \frac{55,3}{73} = 0,758,$$

ce qui impliquerait

$$n^{20°} < 1,48.$$

Ainsi, les indices de réfraction *à* 20° des hydrocarbures saturés devraient tendre vers le nombre *limite* $n^{20} = 1,48$ quand N croît, résultat qui paraît bien conforme aux données de l'expérience (tétradécane, N = 14, $n^{20} = 1,446$; décyltétracosane, N = 34, $n^{20} = 1,463$, $f = 0,768$). Il y aurait même des raisons d'inférer que la limitation s'étend aux hydrocarbures d'ordre supérieur qui sont *solides* à 20°. Dans le très petit nombre de cas où des mesures ont pu être faites, ces indices sont *inférieurs* à ceux de carbures liquides à 20° (d'ordre N plus *petit*).

Il est suggestif de représenter graphiquement les résultats qui précèdent. Portant N en abscisses, $[\Lambda]_M = y$ et $[\Omega]_M = z$ en ordonnées, y et z se placent sur deux *droites* qui se coupent en un point O' : $y = z = 114,02$; N = 1,062.

(On verra plus loin que l'ordonnée de O' correspondrait pratiquement au pouvoir rotatoire *critique* du méthane.) Transportant l'origine de O en O', il vient simplement

$$y' = 73N', \qquad z' = 55,3N', \qquad N' = N - 1,062.$$

d'où le rapport des *pentes*

$$\frac{z'}{y'} = \frac{z - 114,02}{y - 114,02} = \frac{55,3}{73} = 0,758,$$

évidemment égal au rapport *limite* $f^{20°}_{N \succ \infty}$.

Rappelons maintenant un fait apparemment peu connu (7). Il est possible d'évaluer les indices de réfraction n_c dans l'état *critique*, à partir des réfractivités, quand on connaît les *densités* critiques d_c. On trouve ainsi des nombres compris entre 1,10 et 1,15, ceci pour des corps les plus dissemblables chimiquement (8).

En particulier, $n_c = 1,12$, à moins de 1 % près, pour les hydrocarbures saturés (jusqu'à l'octane) (9), nombre auquel correspondrait le facteur critique $f_c = 0,96$. Conséquemment, il suffirait d'augmenter les *rotativités* $[\Omega]_M$ d'à peu près 4 % pour obtenir les *pouvoirs rotatoires* $[\Lambda]_M^c$ dans l'*état critique*; ceux-ci se trouveraient donc sensiblement alignés sur une *droite* y_c obtenue en dilatant, dans le même rapport, toutes les ordonnées de la droite $z : y_c = 57,5)N + 1)$ (10). Il suffira de multiplier les nombres y_c par les rapports d_c/M correspondants pour expliciter les *constantes de Verdet critiques* Λ^c. Dans la mesure où sont connues les d_c, on obtient des nombres

qui décroissent du méthane (1,15 μrad) à l'octane (1,06 μrad). Les rapports Λ^{20}/Λ^{c} sont de l'ordre de 3. Ajoutons que pour d'autres composés organiques et même certains corps de la Chimie minérale, les nombres calculés s'éloignent peu de la *moyenne* $\Lambda^{c} = 1,1$ μrad = 3 780 μmn; les écarts *relatifs* sont néanmoins beaucoup plus grands que pour les indices n_c [11].

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) Mesures effectuées avec les collaborations successives de P. Gabiano, F. Suhner, J. Grange.

(2) *Voir* à ce sujet : H. Fousse, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1957; J. Grange, *Cahiers de Physique*, juin 1959, p. 224-226.

(3) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 643. Tous les nombres explicités dans la présente Note se réfèrent à la raie jaune $\lambda = 578$ mμ.

(4) D'après nos mesures confirmées ultérieurement par L. R. Ingersoll.

(5) Un argument favorable à cette hypothèse serait le fait de la *très faible* rotativité du diamant. D'après une mesure déjà ancienne (H. Becquerel), la constante de Verdet du *diamant* ne dépasserait guère celle de l'eau et ceci conduit à une rotativité (atomique) de 4 μrad environ, inférieure à celle du *néon*, ne dépassant pas beaucoup celle de l'hélium.

(6) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 70.

(7) J'ai souvenance de l'avoir vu mentionné dans une publication antérieure à 1914, époque où la détermination des densités critiques était encore peu avancée.

(8) On obtient des nombres n_c plus petits pour les *éléments* légers : He (1,015), Ne (1,037), H_2 (1,05), O_2 (1,085); le nombre $n_c = 1,10$ se rapprocherait ainsi mieux d'une moyenne générale.

(9) Le méthane ($d_c = 0,162$) conduirait au nombre un peu plus faible $n_c = 1,105$, quasiment *égal* à l'indice n_c calculé pour l'*eau* (à partir de la densité $d_c = 0,325$ résultant de mesures assez récentes).

(10) On notera que la droite y_c serait fort loin de représenter une *isotherme* telle que la droite y; les points N de y_c correspondraient respectivement aux valeurs limites *inférieures* des pouvoirs rotatoires $[\Lambda]_M$ observables à partir des carbures *liquides*. Ceci semble exclure la possibilité de généraliser l'expression des $[\Lambda]_M$ à 20° par une simple modification du facteur 36,5 considéré comme fonction de la température.

(11) Résultat prévisible du fait que les nombres réellement *significatifs* pour la comparaison des propriétés optiques des corps ne sont pas tant les indices n eux-mêmes que les différences $n^2 - 1$ (ou simplement $n - 1$), comparables en un certain sens aux constantes de Verdet Λ, mais *moins sensibles* que celles-ci aux modalités de la structure moléculaire.

GÉOLOGIE. — *A propos du Tithonique à Madagascar.*
Note de M. **Maurice Collignon**.

A Madagascar, le Tithonique est particulièrement bien développé et fossilifère au Nord de l'Analavelona, massif montagneux à 100 km environ au Nord-Est de Tulear d'une part (calcaires rouges durs et grès tendres bruns), et dans la région de collines à 20 km environ à l'Est d'Antsalova, chef-lieu du district de ce nom, d'autre part (calcaires glauconieux). Il offre aussi de beaux développements entre la Betsiboka et la Mahavavy, au Nord de l'Iabohazo, à 100 km environ au Sud de Majunga (argiles à fossiles pyriteux). Plus au Nord dans la région d'Andranosamonta, objet des travaux anciens de P. Lemoine, les faunes tithoniques sont extrêmement pauvres et pratiquement épuisées.

On peut diviser ce Tithonique en deux zones : une zone inférieure caractérisée par l'abondance extrême des *Haploceratidæ* (*Haploceras, Glochiceras, Hildoglochiceras*); une zone supérieure caractérisée par l'abondance des *Perisphinctidæ* (*Aulacosphinctoides, Virgatosphinctes*) et des *Berriasellidæ* (*Blanfordiceras, Aulacosphinctes, Corongoceras, Himalayites*). Ce sont les zones à *Hildoglochiceras Kobelli* et à *Aulacosphinctes Hollandi*, ainsi nommées d'après les Ammonites les plus répandues dans la région spiti-himalayo-malgache.

Les rapports faunistiques sont extrêmement étroits avec les gisements indiens de Kutch et de Spiti; mais ils s'étendent aussi aux formations tithoniques plus lointaines telles que celles du Kurdistan, de Stramberg, de l'Europe occidentale, de l'Andalousie, de l'Afrique du Nord, c'est-à-dire avec les dépôts de cet âge qui bordent le pourtour asiatico-africo-européen de la Tethys. Et ces rapports s'étendent même à la région andine.

Au cours de mes recherches sur le Tithonique Malgache [1] j'ai reconnu que les espèces suivantes, décrites à Madagascar, se retrouvaient dans les différentes régions ci-dessous énumérées :

1. A Kutch : *Hibolites aff. claviger* Waag., *Paracenoceras hexagonoides* Spath, *Phylloceras saxonicum* Neum., *Ptychophylloceras ptychoicum* Qu., *P. tithonicum* Spath, *Hemilytoceras montanum* Opp., *Pterolytoceras sutile* Opp., *Haploceras elimatum* Opp., *Glochiceras deplanatum* Waag., *Hildoglochiceras Kobelli* Opp., *H. planum* Waag., *H. Colei* Spath, *H. Dieneri* Uhlig, *Paraglochiceras* aff. *propinquum* Waag., *Subdichotomoceras diadema* Spath, *Virgatosphinctes denseplicatus* Waag., *W. denseplicatus* Waag., var. *Blakei* Spath, *V. saheraensis* Spath, *V. communis* Spath, *V. Oppeli* Spath, *Aulacosphinctoides* Uhligi Spath, *A. latedorsatus* Spath, *Aulacosphinctes occultefurcatus* Waag., *Micracanthoceras microcanthum* Opp., *Physodoceras avellanum* Zitt., *Hybonoticeras* aff. *Beckeri* Neum.

Il y a aussi différentes espèces, abondantes, voisines de *Subdichotomoceras sparsiplicatum* Waag.

Ainsi, presque toutes les espèces tithoniques de Kutch se retrouvent à Madagascar, qui en comporte d'ailleurs beaucoup d'autres plus ou moins voisines, ou nouvelles.

2. A Spiti : *Pterolytoceras exoticum* Uhlig, *Glochiceras Jollyi* Opp., *Hildoglochiceras Kobelli* Opp., *H. Dieneri* Uhlig, *H. latistrigatum* Uhlig, *Taramelliceras nivale* Stol., *Aulacosphinctoides infundibulum* Uhlig, *A. Willisi* Uhlig, *A. Hundesianus* Uhlig, *A. tibetanus* Uhlig, *Virgatosphinctes denseplicatus* Waag., *V. frequens* Opp., *V. multifasciatus* Uhlig, *Berriasella privasensis* Pictet, *Spiticeras Cautleyi* Opp., *S. celsum* Opp., *S. bilobatum* Uhlig, *Blanfordiceras Wallichi* Gray, *B. acuticosta* Uhlig, *B. rotundidoma* Uhlig, *Aulacosphinctes Hollandi* Uhlig, *A. linoptychus* Uhlig, *A. parvulus* Uhlig, *A. spitiensis* Uhlig, *A. natricoides* Uhlig, *A. Mörickei* Opp., *A. La Touchei* Uhlig, *Himalayites Seideli* Opp., *H. hyphasis* Blanf., *H. ventricosus* Uhlig.

Comme pour Kutch il y a aussi à Madagascar un assez grand nombre d'espèces voisines de celles de Spiti qu'il serait trop long d'énumérer.

3. A Stramberg : *Phylloceras serum* Opp., *P. saxonicum* Neum., *P. ptychostoma* Ben., *Phyllopachyceras Beneckei* Zitt., *Calliphylloceras benacense* Cat., *Holcophylloceras mediterraneum* Neum., *Ptychophylloceras ptychoicum* Qu., *Pterolytoceras sutile* Opp., *Haploceras elimatum* Opp., *H. Staszycii* Zeusch., *Substreblites zonarius* Opp., *Physodoceras avellanum* Zitt., *Hybonoticeras mundulum* Opp., *Proniceras pronum* Opp., *Micracanthoceras microcanthum* Opp., *Himalayites symbolus* Opp., et encore quelques variétés ou espèces nouvelles voisines.

4. En Europe Occidentale : *Phylloceras serum* Opp., *Holcophylloceras mediterraneum* Neum., *Ptychophylloceras ptychocium* Qu., *Haploceras elimatum* Opp., *H. Staszycii* Zeuschn., *Physodoceras avellanum* Zitt., *Hybonoticeras mundulum* Opp., *H.* aff. *Beckeri-harpephorum* Neum., *Proniceras Jacobi*, Maz., *P. Toucasi* Ret., *P. pronum* Opp., *Berriasella Jacobi* Maz., *B. privasensis* Pictet, auxquelles on peut ajouter quelques espèces nouvelles de *Kilianiceras* et *Negreliceras*.

5. Les rapports et affinités avec le Kurdistan, la Sicile, l'Andalousie, l'Afrique du Nord, la côte orientale d'Afrique sont bien moins nombreux. Mais il s'agit aussi de régions dont les faunes tithoniques sont bien moins importantes que celles ci-dessus citées.

C'est ainsi que, avec le Kurdistan, il n'y a en commun que le genre *Phanerostephanus* qui m'a fourni à Antsalova deux espèces nouvelles.

En Andalousie, dont le Tithonique est aujourd'hui bien connu grâce aux travaux de W. Kilian et de P. Fallot, le nombre d'espèces communes avec Madagascar est relativement élevé, puisqu'on y trouve : *Phylloceras serum* Opp., *Lytoceras montanum* Opp., *Pterolytoceras sutile* Opp., *Haploceras*

Staszycii Zeuschn., *Proniceras Toucasi* Ret., *Berriasella privasensis* Pictet, *Protacanthodiscus Andreæi* Kil., *Himalayites Cortazari* Kil., *Micracanthoceras microcantum* Opp., *Physodoceras avellanum* Zitt.

Et, en regard, le nombre d'espèces communes avec la Sicile est moins élevé puisque, à côté d'espèces banales relativement ubiquistes telles que *Phylloceras serum* Opp., *Phylloceras ptychostoma* Ben., *Ptychophylloceras ptychoicum* Qu., *Lytoceras montanum* Opp., *Haploceras Staszycii* Zeuschn., *Physodoceras avellanum* Zitt., on n'y retrouve que *Protacanthodiscus Andreæi* Kil. et *Himalayites Cortazari* Kil., connues aussi bien d'Andalousie que de Madagascar.

Il en est de même avec l'Afrique du Nord où la faune tithonique renferme surtout des espèces de Stramberg sans grandes affinités avec Madagascar, mais, par contre, un nombre relativement élevé de formes andines ([2]); et l'ilôt tithonique du Djurdjura renferme, en commun avec Madagascar, *Corongoceras Lamberti* Roman, *C. Uhligi* Roman, *Micracanthoceras Peroni* Roman et j'ai retrouvé à Madagascar un représentant certain du genre *Djurdjuriceras* Roman.

Le long de la côte orientale d'Afrique le Tithonique est très peu développé, sauf au Tendaguru dont la faune à *Trigonia Smeei* a fourni *Haploceras elimatum* Opp., *Hildoglochiceras Kobelli* Opp., *H. Dieneri* Uhlig et *Subdichotomoceras sparsiplicatum* Waag., dont des représentants extrêmement voisins pullulent dans le Tithonique inférieur du Sud de Madagascar.

6. Enfin, il est tout à fait remarquable de constater l'existence à Madagascar d'un certain nombre d'Ammonites extrêmement voisines (et parfois identiques) de celles qui ont été décrites par Steuer et Burckhardt dans les régions andines. Il s'agit en fait des espèces suivantes : *Proniceras subpronum* Burckh., *Corongoceras lœtonense* Spath, *Aulacosphinctes laxicosta* Steuer, *A. proximus* Steuer, *Himalayites egregius* Steuer. Et le genre *Lytohoplites* considéré comme presque exclusivement spécial à l'Argentine, est représenté, dans le Sud de Madagascar, par plusieurs espèces et une grande quantité d'individus.

L'extrême abondance à Madagascar d'Ammonites de caractère mesogéen, non seulement spiti-himalayennes, mais encore européennes et nord-africaines, et surtout andines, pose le problème de leur origine, et, par conséquent, des courants de migrations de faunes.

Sont-elles venues de ces régions relativement lointaines ou très lointaines, en convergeant en quelque sorte vers Madagascar, ou n'est-ce pas plutôt de Madagascar qu'elles se sont propagées vers le Nord, le Nord-Ouest, le Nord-Est et même l'extrême Sud-Ouest ? Le schéma si clair de H. et G. Termier ([3]) représente-t-il la réalité ou seulement, comme je le pense, une étape de nos connaissances ? N'est-il pas plus simple d'admettre que le large bras de mer de la Tethys, qui s'enfonçait entre l'Afrique et la Lemurie jusqu'à Madagascar et au-delà, ne formait qu'un tout avec la

région spiti-himalayenne en passant par Kutch, et que c'est de cette vaste mer que les faunes se sont propagées dans toutes les directions jusques et y compris la région andine, marquant ainsi le début de la transgression circumpacifique ([4]), et préludant au renouvellement des faunes qui va être si remarquable dès le début du Crétacé.

La répartition et la composition des différentes faunes d'Ammonites, leur abondance relative, leur présence ou leur absence dans les différentes régions semblent bien le prouver.

([1]) M. COLLIGNON, *Atlas des Fossiles caractéristiques de Madagascar*. VI. *Tithonique*. Serv. Géol., Tananarive, 1960.

([2]) S. ARNOULD-SAGET, *Tunisie centrale*, 1951.

([3]) H. TERMIER et G. TERMIER, *Biosphère*, 1952, p. 514, *pl.* XXIV.

([4]) *Ibid.*, p. 516.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Équivalences de fermeture dans un demi-groupe.*
Note (*) de M. **Julien Querré**, présentée par M. René Garnier.

Nous nous proposons de définir et d'étudier dans un demi-groupe ordonné, les relations d'équivalences associées à une fermeture. Cette Note est plus particulièrement consacrée aux conditions de régularité de ces équivalences, par rapport aux opérations définies dans le demi-groupe.

Étant donné un ensemble G muni de la relation d'ordre $\leqq$, considérons une fermeture φ au sens de Moore, c'est-à-dire une application φ, $a \to \bar{a}$ de G en lui-même : 1° croissante : $a \leqq \bar{a}$; 2° idempotente : $\bar{\bar{a}} = a$; 3° isotone : $a \leqq b$ entraîne $\bar{a} \leqq \bar{b}$.

Un élément f est dit fermé pour φ, s'il coïncide avec son image $\bar{f}$.

Convenons de noter (H_φ) l'équivalence de fermeture définie par

$$a \equiv b\,(H_\varphi) \quad \rightleftharpoons \quad \bar{a} = \bar{b}.$$

Il est immédiat que l'ensemble $\bar{G}$ des éléments fermés est isomorphe à l'ensemble-quotient G/H_φ.

Théorème 1. — *Les classes modulo* (H_φ) *sont convexes.*

L'image dans φ *de tous les éléments d'une classe modulo* (H_φ) *appartient à la classe et en est l'élément maximum. Les équivalences* (H_φ) *sont fortement régulières supérieurement (F. R. S.).*

S'il existe t tel que $x < t < y$ on a $\bar{x} \leqq \bar{t} \leqq \bar{y}$ et si $\bar{x} = \bar{y}$ cela entraîne $\bar{x} = \bar{t}$; $\bar{\bar{x}} = \bar{x}$ pour tout x entraîne $\bar{x} \equiv x\,(H_\varphi)$ et de plus, d'après la croissance, $x \leqq \bar{x}$.

Pour démontrer que (H_φ) est F. R. S., comme les classes modulo H_φ sont convexes, il suffit de vérifier que H_φ satisfait à la condition S [(1), p. 178].

Si $a < b$ et $a \not\equiv b\,(H_\varphi)$, pour tout $a' \equiv a\,(H_\varphi)$, il existe $\bar{b} \equiv b\,(H_\varphi)$ et $a' < \bar{a} < \bar{b}$ entraîne $a' < \bar{b}$.

Remarques. — 1. Toute classe modulo (H_φ) contient un seul élément fermé par φ, qui est élément maximum de la classe.

2. On obtient des résultats voisins si l'on remplace la fermeture par une antifermeture, c'est-à-dire une application ψ décroissante : $\bar{a} \leqq a$, idempotente et isotone. Les classes modulo (H_ψ) sont convexes et chacune contient un élément fermé qui est minimum dans la classe. Enfin les équivalences (H_ψ) sont fortement régulières inférieurement.

Tous les théorèmes qui vont être énoncés, admettent des théorèmes « symétriques » par échange convenable de « à droite » et « à gauche » et de « fermeture » et « antifermeture ».

Théorème 2. — G *étant un groupoïde, dont l'opération notée multiplicativement est isotone, l'équivalence de fermeture* (H_φ) *est régulière à droite pour l'opération si et seulement si* $\bar{a}b \leqq \overline{ab}$ *pour tout* a *et tout* b *appartenant à* G.

La condition est nécessaire; en effet, si (H_φ) est régulière à droite pour l'opération, $a \equiv \bar{a}\ (H_\varphi)$ entraîne $ab \equiv \bar{a}b\ (H_\varphi)$ d'où $\bar{a}b \leqq \overline{ab}$ (théorème 1).

La condition est suffisante; en effet, $a \equiv a'\ (H_\varphi)$ entraîne $\bar{a} = \bar{a}'$ puis $\bar{a}b = \bar{a}'b$, mais, selon la condition, $ab \leqq \bar{a}b = \bar{a}'b \leqq \overline{ab}$ implique d'après la convexité des classes $ab \equiv \bar{a}b \equiv \bar{a}'b \equiv \overline{ab}\,(H_\varphi)$. De même $a'b \leqq \bar{a}'b = \bar{a}b \leqq \overline{a'b}$ entraîne $a'b \equiv \bar{a}'b \equiv \bar{a}b \equiv \overline{a'b}\ (H_\varphi)$, d'où finalement $ab \equiv a'b\ (H_\varphi)$.

Remarques. — 1. Si l'opération est anti-isotone, la condition de régularité à droite est $ab \leqq \overline{\bar{a}b}$ pour tout a et tout b de G.

2. Si l'opération est isotone, la condition devient pour une équivalence d'antifermeture $\overline{ab} \leqq \bar{a}b$ pour tout a et b de G.

Théorème 3. — G *étant un groupoïde résidutif à droite, l'équivalence de fermeture* (H_φ) *est régulière à gauche pour la multiplication si et seulement si l'ensemble* $\overline{G}$ *des éléments fermés est permis à droite pour la résiduation à droite.*

Établissons l'équivalence des conditions $a\bar{b} \leqq \overline{ab}$ et $\bar{a} \mathbin{.\cdot} b \in \overline{G}$.

Tout d'abord si (H_φ) est régulière à gauche pour la multiplication, $c = \bar{a} \mathbin{.\cdot} b$ est un élément fermé. En effet, on a $b\bar{c} \leqq \overline{bc} \leqq \bar{a}$ car $bc = b\,(\bar{a} \mathbin{.\cdot} b) \leqq \bar{a}$ et $\bar{\bar{a}} = \bar{a}$; d'où $\bar{c} \leqq \bar{a} \mathbin{.\cdot} b = c$. Mais, d'après la croissance de φ, $c \leqq \bar{c}$, d'où $c = \bar{c}$.

Réciproquement, $b \leqq ab \mathbin{.\cdot} a \leqq \overline{ab} \mathbin{.\cdot} a$, d'après les propriétés des résiduels, entraîne $\bar{b} \leqq \overline{ab} \mathbin{.\cdot} a$, ce dernier étant fermé; d'où $a\bar{b} \leqq \overline{ab}$.

G étant un groupoïde résidutif des deux côtés, considérons l'équivalence A_x $a \equiv b\ (A_x) \rightleftharpoons x \mathbin{.\cdot} a = x \mathbin{.\cdot} b$ ([2]). C'est une équivalence associée à la fermeture $a \to x \mathbin{.\cdot} (x \mathbin{\cdot .} a)$ ([3]).

Corollaire 1. — G *étant un groupoïde résidutif et* H_φ *une équivalence de fermeture régulière à droite pour la multiplication, on a* $H_\varphi \subseteq \bigcap_{\omega \in \overline{G}} A_\omega$ [([2]), p. 12].

Corollaire 2. — G *étant un groupoïde résidutif, la condition* $\bar{a} \mathbin{.\cdot} b = \bar{a} \mathbin{.\cdot} \bar{b}$, *quels que soient* a *et* b *appartenant à* G, *est nécessaire et suffisante pour que l'équivalence de fermeture* (H_φ) *soit régulière à droite pour la multiplication.*

Si H_φ est régulière à droite pour la multiplication $H_\varphi \subseteq A_{\bar{a}}$ et $b \equiv \bar{b}\ (H_\varphi)$ entraîne $\bar{a} \mathbin{.\cdot} b = \bar{a} \mathbin{.\cdot} \bar{b}$.

Réciproquement si $\overline{ba} \mathbin{.\cdot} \bar{b} = \overline{ba} \mathbin{.\cdot} b$, on a $a \leqq ba \mathbin{.\cdot} b \leqq \overline{ba} \mathbin{.\cdot} b = \overline{ba} \mathbin{.\cdot} \bar{b}$, d'où $\bar{b}a \leqq \overline{ba}$, ce qui entraîne d'après le théorème 2 la régularité à droite.

THÉORÈME 4. — G *étant un groupoïde résidutif, la condition* $\bar{a} \cdot\!\cdot\, b = \overline{a \cdot\!\cdot\, b}$, *quels que soient a et b appartenant à* G, *est nécessaire et suffisante pour que l'équivalence de fermeture* H_φ *soit régulière à gauche pour la multiplication et régulière à droite pour la résiduation à droite.*

Si H_φ est régulière à droite pour la résiduation à droite, $a \equiv \bar{a}\ (H_\varphi)$ implique $a \cdot\!\cdot\, b \equiv \bar{a} \cdot\!\cdot\, b\ (H_\varphi)$. Si de plus H_φ est régulière à gauche pour la multiplication, d'après le théorème 3, $\bar{a} \cdot\!\cdot\, b$ est un élément fermé et l'on a $\bar{a} \cdot\!\cdot\, b = \overline{a \cdot\!\cdot\, b}$.

Réciproquement, d'après la condition $a \cdot\!\cdot\, b = \overline{a \cdot\!\cdot\, b}$, $\bar{a} \cdot\!\cdot\, b$ est un élément fermé, donc H_φ est régulière à gauche pour la multiplication. De plus, $\bar{a} \cdot\!\cdot\, b \leqq \overline{a \cdot\!\cdot\, b}$ entraîne d'après le théorème 2 la régularité à droite pour la résiduation à droite.

En considérant l'équivalence d'antifermeture B_x, $a \equiv b\ (B_x) \Leftrightarrow a \cdot\!\cdot\, x = b \cdot\!\cdot\, x$, on peut démontrer d'une manière analogue les résultats suivants.

THÉORÈME 5. — G *étant un groupoïde résidutif, et* H_ψ *une équivalence d'antifermeture, les conditions suivantes sont équivalentes :*

1. *L'équivalence* H_ψ *est régulière à droite pour la résiduation à gauche;*
2. *L'ensemble* $\overline{G}$ *des éléments fermés est permis à droite pour la multiplication;*
3. $H_\psi \subseteq \cap B_\omega$ *pour tout* $\omega \in \overline{G}$;
4. $a \cdot\!\cdot\, \overline{a \cdot\!.\, b} = \bar{a} \cdot\!\cdot\, \overline{a \cdot\!.\, b}$ *pour tout a et b appartenant à* G.

Soit enfin F_x l'équivalence de fermeture $a \equiv b\ (F_x) \Leftrightarrow xa = xb$, on a

THÉORÈME 6. — G *étant un groupoïde résidutif à gauche et* H_ψ *une équivalence d'antifermeture, régulière à gauche pour la résiduation à gauche on a* $H_\psi \subseteq \cap F_\omega$, $\omega \in \overline{G}$; *si le résiduel à droite d'un élément de* G *par un élément de* $\overline{G}$ *existe, il est maximum dans sa classe modulo* H_ψ.

Soit $a \equiv b\ (H_\psi)$ et ω un élément fermé dans ψ; H_ψ étant régulière à gauche par rapport à la résiduation à gauche il vient $\omega b \cdot\!.\, a \equiv \omega b \cdot\!.\, b\ (H_\psi)$, mais $\omega \leqq \omega b \cdot\!.\, b$. Donc la classe de $\omega b \cdot\!.\, b$ coupe la section finissante de ω, donc y est contenue tout entière [([1]), p. 180] et $\omega \leqq \omega b \cdot\!\cdot\, a$ entraîne $\omega a \leqq \omega b$. On montrerait de même que $\omega b \leqq \omega a$, d'où l'égalité et $a \equiv b\ (F_\omega)$ pour tout ω fermé dans ψ.

Soit $c \equiv x\ (H_\psi)$ avec $c = a \cdot\!\cdot\, \bar{b}$, on a donc $a \cdot\!.\, c \equiv a \cdot\!.\, x\ (H_\psi)$, mais $\bar{b} \leqq a \cdot\!.\, (a \cdot\!\cdot\, \bar{b}) = a \cdot\!.\, c$, la classe de $a \cdot\!.\, c$ coupe la section finissante de $\bar{b}$, d'où $\bar{b} \leqq a \cdot\!.\, x$ et s'il existe $a \cdot\!\cdot (a \cdot\!.\, x)$ il vient $c = a \cdot\!\cdot\, \bar{b} \geqq a \cdot\!\cdot (a \cdot\!.\, x) \geqq x$, donc c maximum dans sa classe.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

([1]) M.-L. DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Théorie des treillis*, Paris, Gauthier-Villars, 1953.

([2]) I. MOLINARO, *Thèse*, Paris, 1956.

([3]) P. DUBREIL et R. CROISOT, *Propriétés générales de la résiduation* (Coll. math., Barcelone, 7, 1954).

(Brest, *Collège Universitaire*.)

ALGÈBRE. — *La notion de cœur dans un module.* Note de

MM. **Léonce Lesieur** et **Robert Croisot**, présentée par M. Henri Villat.

Nous introduisons la notion de cœur dans une classe de modules comprenant notamment les modules nœthériens, puis la notion de sous-modules fermés du cœur dont l'ensemble constitue un treillis modulaire complémenté de longueur finie. Ces notions permettent en particulier de caractériser ceux des modules à gauche sur un anneau nœthérien à gauche qui sont irréductibles.

1. Soit A un anneau unitaire, M un A-module à gauche unitaire, E l'enveloppe injective de M. Notons $\mathcal{B}$ l'anneau des endomorphismes de E, $\mathcal{J}$ l'idéal de $\mathcal{B}$ constitué par les endomorphismes β tel que Ker β soit essentiel dans E [1], S l'anneau-quotient $\mathcal{B}/\mathcal{J}$. On sait que l'anneau S, qu'on appellera anneau associé à M, est régulier au sens de von Neumann [2].

Imposons à M la condition suivante qui sera supposée vérifiée dans toute cette Note :

(1) Toute somme directe de sous-modules de M est finie.

D'après la condition (1), E est somme directe d'un nombre fini, soit n, de sous-modules injectifs indécomposables. Désignons par p le nombre de types distincts de ces sous-modules, par $\{\Pi_i\}_{1\leq i\leq p}$ l'ensemble de ces types, et par $k_i (i = 1, 2, \ldots, p)$ le nombre de sous-modules de type Π_i.

Théorème 1. — *L'anneau* S *est semi-simple. Pour qu'il soit simple, il faut et il suffit que* $p = 1$, *c'est-à-dire que* M *soit isotypique. Pour que* S *soit un corps* K, *il faut et il suffit que* $n = 1$, *c'est-à-dire que* M *soit irréductible* [3]. *Dans le cas général,* S *est le produit de p anneaux simples, chacun d'eux étant isomorphe à l'anneau* $M_{k_i}(K_i)$ *où* K_i *désigne le corps associé à une composante irréductible de* E *de type* Π_i.

2. *a.* Le cœur de E. — *Définition.* — On appelle *cœur* de E et l'on désigne par C (E) le sous-module intersection de ceux des noyaux Ker β des endomorphismes de E qui sont essentiels dans E : $C(E) = \bigcap_{\beta\in\mathcal{J}} \operatorname{Ker} \beta$.

Il résulte de cette définition $C(E) \subseteq \mathfrak{R}(M)$, en appelant $\mathfrak{R}(M)$ l'extension rationnelle maximale de M [4].

Soit $C^*(E)$ l'ensemble (éventuellement vide) des éléments non nuls x de E tels que l'annulateur $0 \cdot . x$ de x dans A soit maximal.

Théorème 2. — *Tout élément non nul de* C (E) *est somme d'un nombre fini au plus égal à n d'éléments de* $C^*(E)$.

Propriété 1. — *Si* A *est nœthérien à gauche, on a* $C(E) \neq 0$. *Si le sous-module singulier* J (M) *de* M [5] *est nul, on a* $C(E) = E$. *Si* M *est isotypique,* C (E) *est essentiel dans* E. *Si* M *est irréductible, on a* $C(E) = C^*(E) \cup \{0\}$.

Désignons par $\bar{\varphi} \in S$ la classe modulo $\mathcal{J}$ de $\varphi \in \mathcal{B}$ et posons, pour tout $x \in C(E)$, $x\bar{\varphi} = x\varphi$. L'élément $x\varphi$ appartient à C (E) et ne dépend que de $\bar{\varphi}$.

THÉORÈME 3. — C (E) *est un* S-*module à droite semi-simple; si* A *est commutatif, ce* S-*module est monogène. Si* M *est isotypique,* C (E) *est un espace vectoriel sur* K; *si* A *est commutatif, cet espace est de dimension finie, de dimension* 1 *si* M *est en particulier irréductible.*

Par contre, on peut donner des exemples où M est irréductible sur un anneau non commutatif et où C (E) est de dimension supérieure à 1 et même de dimension infinie.

b. LE CŒUR DE M. — *Définition.* — On appelle *cœur* de M et l'on désigne par C (M) le sous-module C (E) $\cap$ M.

THÉORÈME 4. — C (M) *est l'intersection de tous les sous-modules* N *de* M *essentiels dans* M *tels que l'enveloppe injective de* M/N *ait toutes ses composantes irréductibles de l'un des types* Π_i ($i = 1, 2, \ldots, p$). *En particulier, si* M *est isotypique de type* Π, C (M) *est l'intersection des sous-modules* N *de* M *qui sont essentiels et* Π-*isotypiques dans* M [6].

PROPRIÉTÉ 2. — *Si* A *est un anneau commutatif nœthérien, et* M *un* A-*module* P-*primaire, le cœur* C (M) *est le sous-module* O .· P.

3. *a.* LES SOUS-MODULES FERMÉS DE C (E). — Pour tout sous-ensemble non vide X de C (E), désignons par O .· X l'ensemble des éléments de S qui annulent X; pour tout sous-ensemble non vide T de S, désignons par O ·. T l'ensemble des éléments de C (E) annulés par T. Les applications $X \to O$.· X et $T \to O$ ·. T définissent une correspondance de Galois [7]. Les sous-ensembles fermés du A-module C (E) sont des sous-modules que nous appelons *sous-modules fermés* et les sous-ensembles fermés de S sont des idéaux à droite de S que nous appelons *idéaux à droite fermés.*

THÉORÈME 5. — *Les idéaux à droite fermés sont tous les idéaux à droite de* S *contenant* $S_0 = O$.· C (E). *Ils forment un treillis modulaire complémenté de longueur finie inférieure ou égale à n et il en est de même de l'ensemble des sous-modules fermés de* C (E), *les deux treillis étant duaux l'un de l'autre. Pour que ces treillis soient de longueur n, il faut et il suffit que* $S_0 = O$, *c'est-à-dire que* C (E) *soit essentiel dans* E.

Pour tout sous-module X de C (E), on désignera par $\overline{X}$ le sous-module fermé O ·. (O .· X) et on l'appellera *fermeture* de X.

THÉORÈME 6. — *On a* $\overline{X} = C(E) \cap E(X)$ *où* E (X) *désigne une extension essentielle maximale de* X *dans* E. *Les éléments x de* C (E) *appartenant à* $\overline{X}$ *sont caractérisés par la propriété suivante :*

$$x' \in Ax \text{ avec } x' \neq 0 \Rightarrow Ax' \cap X \neq O.$$

De ce théorème, résulte que $\overline{X}$ est extension essentielle maximale de X dans C (E) et que les sous-modules X fermés de C (E) sont caractérisés par la propriété

$$x \notin X \Rightarrow \exists\, x' \in Ax \text{ avec } x' \neq 0 \text{ et } Ax' \cap X = O \quad [8].$$

b. Les sous-modules fermés de C (M). — On appelle *sous-module fermé* de C (M) la trace sur C (M) d'un sous-module fermé de C (E).

Théorème 7. — *L'ensemble des sous-modules fermés de* C (M) *forme un treillis isomorphe au treillis des sous-modules fermés de* C (E).

Théorème 8. — *Les sous-modules fermés de* C (M) *sont les sous-modules* N *tels que l'enveloppe injective de* C (M)/N *ait toutes ses composantes irréductibles de l'un des types* Π_i $(i = 1, 2, \ldots, p)$.

Ce théorème est particulièrement intéressant si M est isotypique. Le théorème 6 est également valable si l'on remplace E par M.

4. Applications. — *a*. Théorème 9. — *Si* M *est un* A-*module tel que* C (M) *soit non nul, ce qui a lieu certainement si* A *est nœthérien à gauche, pour que* M *soit irréductible, il faut et il suffit qu'il vérifie la condition* (1) *et la condition suivante :* Π *désignant le type de* E, *il n'existe aucun sous-module non nul* N *de* C (M) *qui soit* Π-*isotypique dans* C (M).

Cette condition est donc la généralisation au cas non commutatif du théorème de Gröbner sur l'irréductibilité d'un module M de type fini sur un anneau A nœthérien commutatif : M est P-primaire et il n'y a aucun sous-module propre non nul de O .˙ P qui soit P-primaire.

b. On peut appliquer les résultats précédents aux anneaux unitaires A considérés comme A-modules à gauche, en particulier lorsque l'idéal singulier J (A) est nul, condition qui est équivalente à C (A) = A ou à C (E) = E. Ces anneaux ont des propriétés intéressantes ([9]).

Les résultats précédents, ainsi que certaines propriétés complémentaires, sont développés dans un Mémoire en cours de publication.

([1]) C'est-à-dire tel que, si X est un sous-module de E, on ait $\text{Ker}\ \beta \cap X = 0 \Rightarrow X = 0$.

([2]) *Cf.* P. Gabriel, *La localisation dans les anneaux non commutatifs*, Séminaire Dubreil-Pisot, exposé n° 2, 1959-1960.

([3]) C'est-à-dire tel que le sous-module nul ne soit pas intersection de deux sous-modules non nuls.

([4]) $\mathfrak{R}$ (M) est défini comme l'intersection des noyaux des endomorphismes de E qui contiennent M (*cf.* G. D. Findlay et J. Lambek, *Canad. Math. Bull.*, 1, 1958, p. 84).

([5]) C'est-à-dire l'ensemble des $x \in M$ tels que $0 \dot{.} x$ soit un idéal à gauche de A essentiel dans A (*cf.* R. E. Johnson et E. T. Wong, *Canad. Math. Bull.*, 2, 1959, p. 169).

([6]) C'est-à-dire tels que M/N soit un module Π-isotypique.

([7]) *Cf.* P. Dubreil, *Algèbre*, 2e éd., Gauthier-Villars, Paris, p. 119.

([8]) Il en résulte encore que les sous-modules fermés de C (E) vérifient les théorèmes 4, 5, 7 de L. Lesieur et R. Croisot, *Ann. scient. Ec. Norm. Sup.*, 76, 1959, p. 161-183.

([9]) *Cf.* P. Gabriel, *loc. cit.* Si on leur impose la condition (1), ces anneaux vérifient aussi le théorème 6 et les propriétés 14, 15, 17 de L. Lesieur et R. Croisot *loc. cit.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions périodiquement à variation bornée.* Note de M. **Jean Anastassiadis**, présentée par M. Paul Montel.

1. M. Paul Montel dans sa Note, *Sur les propriétés périodiques des fonctions* [1] a donné quelques propriétés intéressantes d'une classe des fonctions qu'il appelle périodiquement monotones, périodiquement convexes et que j'ai appelées ailleurs [2] semi-monotones, semi-convexes.

Nous suivons dans ce qui suit la terminologie de M. Montel.

2. Soit $f(x)$, une fonction réelle d'une variable réelle définie dans l'intervalle $\mathcal{I} = [a, b]$.

On dit que $f(x)$ est *périodiquement croissante* ω (resp. *décroissante* ω) [brièvement p. c. ω (resp. p. d. ω)] dans $\mathcal{I}$ ($|\mathcal{I}| \geqq \omega > 0$), si

$$f(x+\omega) \geqq f(x) \quad [\text{resp.}\, f(x+\omega) \leqq f(x)] \qquad (x,\, x+\omega\, \epsilon\, \mathcal{I}).$$

On dit que $f(x)$ est *périodiquement bornée* ω *supérieurement* (resp. *inférieurement*) [brièvement p. b. s. ω (resp. p. b. i. ω)] dans $\mathcal{I}$ ($|\mathcal{I}|) \geqq \omega > 0$), s'il existe un nombre $k > 0$ tel que

$$f(x+\omega) - f(x) \leqq k \quad [\text{resp.}\, f(x) - f(x+\omega) \leqq k] \qquad (x,\, x+\omega\, \epsilon\, \mathcal{I}).$$

On dit enfin que $f(x)$ est *périodiquement à variation* ω *bornée* [brièvement p. v. b. ω] dans $\mathcal{I}$ ($|\mathcal{I}| \geqq \omega > 0$), s'il existe un nombre fini $\mathcal{N}$ tel que la somme

$$V_f(a, b;\, \delta_\nu) \equiv \sum_\nu |f(a_\nu + \omega) - f(a_\nu)|$$

soit plus petite que $\mathcal{N}$ pour tout système d'intervalles

$$\delta_\nu = (a_\nu,\, a_\nu + \omega),$$

sans points communs deux à deux, appartenant à $\mathcal{I}$. La borne supérieure de $V_f(a, b;\, \delta_\nu)$ s'appelle la *variation totale* ω de $f(x)$ dans $\mathcal{I}$ et on la désigne par $V_f(a, b)$.

Si $f(x)$ est p. v. b. ω dans $\mathcal{I}$, elle est p. v. b. ω dans chaque sous intervalle de $\mathcal{I}$ de longueur $\geqq \omega$.

Désignons respectivement par $P_f(a, b;\, \delta_\nu)$, $-N_f(a, b;\, \delta_\nu)$ la somme des différences

$$f(a_\nu + \omega) - f(a_\nu)$$

qui sont respectivement positives, négatives; on a

$$V_f(a, b;\, \delta_\nu) = P_f(a, b;\, \delta_\nu) + N_f(a, b;\, \delta_\nu),$$
$$P_f(a, b;\, \delta_\nu) \geqq 0, \qquad N_f(a, b;\, \delta_\nu) \geqq 0.$$

Si $f(x)$ est p. v. b. ω dans $\mathcal{J}$, $P_f(a, b; \delta_v)$, $N_f(a, b; \delta_v)$ sont bornés et les bornes supérieures de ces nombres s'appellent la *variation positive* ω et la *variation négative* ω, désignées respectivement par $P_f(a, b)$ et $N_f(a, b)$. On a

$$P_f(a, b) \leqq V_f(a, b), \qquad N_f(a, b) \leqq V_f(a, b).$$

3. On peut démontrer sans peine les propositions suivantes :

A. *Une fonction* $f(x)$ *p. c.* ω *(resp. p. d.* ω*) et p. b. s.* ω *(resp. p. b. i.* ω*) dans* $\mathcal{J}$ *est p. v. b.* ω *dans cet intervalle.*

B. *Si* $f(x)$, $\varphi(x)$ *sont des fonctions p. v. b.* ω *dans* $\mathcal{J}$ *et si* A, B *sont des constantes, la fonction*

$$F(x) = A f(x) + B \varphi(x)$$

est aussi p. v. b. ω *dans* $\mathcal{J}$.

En particulier, si $A = 1$, $B = -1$, on a le théorème

C. *La différence de deux fonctions p. c.* ω *(resp. p. d.* ω*) et p. b. s.* ω *(resp. p. b. i.* ω*) dans* $\mathcal{J}$ *est une fonction p. v. b.* ω *dans cet intervalle.*

Nous allons démontrer maintenant la réciproque de cette proposition :

D. *Une fonction* $f(x)$ *p. v. b.* ω *dans* $\mathcal{J}$ *est la différence de deux fonctions p. c.* ω *et p. b. s.* ω *dans cet intervalle.*

Désignons par $V(a, x)$, la variation totale ω de $f(x)$ dans l'intervalle $[a, x]$ $(x \in [a, b],\ x > a + \omega)$ et posons

$$p(x) = \frac{1}{2} V(a, x) + \frac{1}{2} f(x), \qquad n(x) = \frac{1}{2} V(a, x) - \frac{1}{2} f(x).$$

On a $(x, x + \omega \in \mathcal{J})$

$$\begin{aligned} p(x+\omega) - p(x) &= \frac{1}{2}[V(a, x+\omega) - V(a, x)] + \frac{1}{2}[f(x+\omega) - f(x)] \\ &\geqq \frac{1}{2}[V(a, x+\omega) - V(a, x) - |f(x+\omega) - f(x)|] \\ &= \frac{1}{2}[V(a, x+\omega) - V(a, x) - V(x, x+\omega)]. \end{aligned}$$

Mais on vérifie aisément que

$$V a, x+\omega) \geqq V(a, x) + |f(x+\omega) - f(x)| = V(a, x) + V(x, x+\omega).$$

Donc

$$p(x+\omega) \geqq p(x) \qquad (x, x+\omega t \mathcal{J}),$$

c'est-à-dire que $p(x)$ est p. c. ω dans $\mathcal{J}$. D'autre part, on a

$$p(x+\omega) - p(x) \leqq \frac{1}{2}[V(a, x+\omega) + V(a, x) + V(x, x+\omega)] \leqq \frac{3}{2} V a, b),$$

c'est-à-dire que $p(x)$ est p. b. s. ω dans $\mathcal{J}$.

On démontre d'une façon analogue que $n(x)$ a les mêmes propriétés.

(1) P. Montel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2111.

(2) J. Anastassiadis, *Bull. Sc. Math.*, 2e série, 76, 1952, p. 148-160.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Cauchy singulier.* Note de M. **Robert Carroll**, transmise par M. Henri Villat.

On démontre l'existence et l'unicité de la solution d'un problème mixte fin attaché à une classe d'opérateurs différentiels singuliers sous de larges hypothèses sur la singularité.

Soit $L = (\partial^2/\partial t^2) + [\alpha(t) + \beta(t)]\,(\partial/\partial t) + \gamma(t)$ un opérateur différentiel où : (i) $\gamma(t) \in C^0[o, b]$; (ii) $\beta(t) \in C^0[o, b]$ et (iii) $\alpha(t) \in C^0[o, b]$ avec (iv) $\int_\tau^b \operatorname{Re}\alpha\, d\xi \to \infty$ quand $\tau \to o$. Soit (v) $Q(t) \in C^0[o, b]$. Soit $\mathcal{H}$ un espace hilbertien à base dénombrable et Λ un opérateur linéaire auto-adjoint (en général non continu) d'ensemble de définition $D(\Lambda)$; supposons de plus que Λ soit semi-borné inférieurement. On munit $D(\Lambda)$ avec la structure hilbertienne naturelle du graphe.

Nous cherchons une fonction $t \to \vec{\omega}(t) \in \mathcal{E}^2(\mathcal{H})$, $t \to \vec{\omega}(t) \in \mathcal{E}^0\,(D(\Lambda))$ telle que, T étant donné, $T \in D(\Lambda)$,

$$(1)\qquad (L + Q(t)\Lambda)\,\vec{\omega}(t) = o; \qquad \vec{\omega}(\tau) = T; \qquad \frac{\partial}{\partial t}\vec{\omega}(\tau) = o,$$

où $o \leqq T \leqq t \leqq b < \infty$. [$\mathcal{E}^m(\mathcal{H})$ est l'espace des fonctions m fois continûment différentiables à valeurs dans $\mathcal{H}$]. Du théorème de décomposition spectrale de J. von Neumann [*cf.* (2)] il suit qu'il existe une mesure ν, un champ ν-mesurable d'espaces hilbertiens $\lambda \to h(\lambda)$ de carré intégrable, et un isomorphisme isométrique θ de $\mathcal{H}$ sur l'intégrale hilbertienne h des $h(\lambda)$, $h = \int^\oplus h(\lambda)\, d\nu(\lambda)$ tel que Λ est transformé en l'opérateur diagonalisable de multiplication par λ. Compte tenu des hypothèses sur Λ, $\gamma(t)$ et $Q(t)$, on peut supposer que Λ est positif.

Alors $T \in D(\Lambda)$ signifie que l'intégrale $\int_0^\infty \lambda^2 \|\theta T\|^2_{h(\lambda)}\, d\nu < \infty$ et le problème (1) équivaut à

$$(2)\qquad (L + \lambda Q(t))\,\theta\vec{\omega}(t) = o; \qquad \theta\vec{\omega}(\tau) = \theta T \in \theta D(\Lambda); \qquad \frac{\partial}{\partial t}\theta\vec{\omega}(\tau) = o,$$

où $t \to \theta\vec{\omega}(t) \in \mathcal{E}^2(\dot{h})$, et $t \to \theta\vec{\omega}(t) \in \mathcal{E}^0(\theta D(\Lambda))$.

Remarque 1. — Pour différents théorèmes relatifs aux équations du type (1) avec $\alpha = k/t$, *voir* par exemple (1), (3) à (8). Des problèmes faibles analogues à (1), avec diverses hypothèses sur le terme singulier α, ont été considérés par J.L. Lions en 1958 (non publiés), au moyen de la méthode de l'intégrale de l'énergie.

On considère maintenant l'équation

$$(3)\qquad (L + \lambda Q(t))\, Z(t, \tau, \lambda) = o; \qquad Z(\tau, \tau, \lambda) = 1; \qquad Z_t(\tau, \tau, \lambda) = o$$

pour la fonction numérique Z. On pose $P(t) = \exp\left(-\int_t^b [\alpha + \beta] \, d\xi\right)$ et admet que (vi) $\mathrm{Re}\,\alpha \geqq 0$ pour $0 \leqq \xi \pm \mathfrak{n}$, où $\mathfrak{n}$ est un nombre inférieur à b. On remarque alors que $|P(\xi)/P(\sigma)| = \exp\left(-\int_\xi^\sigma \mathrm{Re}\,(\alpha + \beta)\, d\eta\right) \leqq M$ pour $0 \leqq \xi \leqq \sigma \leqq b$. De (3) il suit que

$$(4) \quad Z(t, \tau, \lambda) = 1 - \int_\tau^t \frac{1}{P(\sigma)} \int_\tau^\sigma P(\xi) \{ \lambda Q(\xi) + \gamma(\xi) \} Z(\xi, \tau, \lambda) \, d\xi \, d\sigma = 1 - \mathfrak{T}.Z$$

et (4) a comme solution la série $Z(t, \tau, \lambda) = \sum_0^\infty (-1)^n \mathfrak{T}^n . 1$, où par $\mathfrak{T}^n$ on désigne la $n^{\text{ième}}$ itérée de la transformation $\mathfrak{T}$. On démontre que sous les hypothèses (i), (ii), (iii), (v) et (vi), Z, ainsi que sa dérivée $Z_t(t, \tau, \lambda)$, est continue sur l'ensemble des variables (t, τ, λ) et analytique en λ.

On suppose maintenant qu'il existe un $\mathfrak{n} \leqq b$ tel que : (vii) $\alpha \in C^0(0, b]$ et $\varphi(\xi) = \alpha^1/\alpha^2 \in C^0[0, \mathfrak{n}]$ (viii) $|\alpha| \leqq C\,\mathrm{Re}\,\alpha$ dans $[0, \mathfrak{n}]$ et (ix) $|\alpha(t)/\alpha(\xi)| \leqq N$ pour $0 \leqq \xi \leqq t \leqq \mathfrak{n}$. Remarquons que dans plusieurs cas (ix) est une conséquence des autres hypothèses sur α. On déduit de (i), (ii), (iv), (v), (vii), (viii) et (ix) que $(\alpha + \beta) Z_t$ et Z_{tt} sont continues en (λ, t) et analytiques en λ, donc Z satisfait à (3). On trouve $\varphi(0) \neq 1$ et alors

$$(\alpha + \beta) Z_t(t, 0, \lambda) \to -\frac{\lambda Q(0) + \gamma(0)}{1 - \varphi(0)}.$$

Remarque 2. — On démontre que $(\alpha + \beta) Z_t \in L'$ pour $\alpha \in C^0[0, b]$, avec $|\alpha| \leqq C\,\mathrm{Re}\,\alpha$ dans $[0, \mathfrak{n}]$, sans hypothèse sur φ. Si de plus (ix) a lieu on a $(\alpha + \beta) Z_t \in L^\infty$.

Maintenant on prend $\lambda \geqq 0$. réel, et on utilise les deux formules suivantes obtenues de (3) par un procédé classique. On suppose que (x) $Q \in C^1[0, b]$ avec $0 < q \leqq Q(t)$, q constant, Q réelle.

$$(5) \quad |Z_t(t)|^2 - |Z_t(t_0)|^2 + 2\int_{t_0}^t \mathrm{Re}\,(\alpha + \beta) |Z_\xi(\xi)|^2 \, d\xi + \lambda Q(t) |Z(t)|^2$$
$$+ 2\int_{t_0}^t \mathrm{Re}(\gamma Z \bar{Z}_\xi) \, d\xi = \lambda Q(t_0) |Z(t_0)|^2 + \lambda \int_{t_0}^t Q' |Z(\xi)|^2 \, d\xi,$$

$$(6) \quad \mathrm{Re}(Z_t \bar{Z}(t)) - \mathrm{Re}(Z_t \bar{Z}(t_0)) - \int_{t_0}^t |Z_\xi|^2 \, d\xi + \int_{t_0}^t (\lambda Q + \mathrm{Re}\,\gamma) |Z|^2 \, d\xi$$
$$+ \int_{t_0}^t \mathrm{Re}[(\alpha + \beta) Z_\xi \bar{Z}] \, d\xi = 0.$$

On commence avec $t_0 = \tau$ et au moyen de (4) (modifiée pour des valeurs initiales générales), (5) et (6) on trouve un $\varepsilon > 0$ et des constantes a_i, b_i, c_i tels que $|Z(t)|^2 \leqq a_i$ et $|Z_t(t)|^2 \leqq b_i \lambda + c_i$ dans $[\tau + (i - 1)\varepsilon, \tau + i\varepsilon]$. Donc il existe $\tilde{c}_i$ tel que $|Z|^2 \leqq \tilde{c}_1$ et $|Z_t|^2 \leqq \tilde{c}_2 \lambda + c_3$ dans $[\tau, b]$. De plus il s'ensuit que $|Z_{tt}| \leqq \tilde{c}_4 \lambda + \tilde{c}_5$. On démontre [*cf.* ([3])].

THÉORÈME 1. — *Le problème* (1) *admet une solution*

$$\vec{\omega}(t) = \theta^{-1}\{Z(t, \tau, \lambda)\,\theta T\}$$

si (i), (ii), (iv), (vii), (viii), (ix) et (x) *ont lieu.*

On construit maintenant la fonction $Y(t, \tau, \lambda) = [\lambda Q(\tau) + \gamma(\tau)]^{-1} Z_\tau(t, \tau, \lambda)$ [*voir* (3), (4)] comme solution de l'équation intégrale obtenue de (4) $Y = \int_\tau^t [P(t)/P(\sigma)]\,d\sigma - \mathfrak{T}.Y = \mathfrak{U} - \mathfrak{T}.Y$. On démontre que sous les hypothèses du théorème 1 la fonction Y donnée par $Y = \sum_0^\infty (-1)^n \mathfrak{T}^n.\mathfrak{U}$ est continue sur l'ensemble des variables (t, τ, λ), analytique en λ pour (t, τ) fixe, et représente $[\lambda Q + \gamma]^{-1} Z_\tau(t, \tau, \lambda)$. De plus $Y(t, 0, \lambda) = 0$, $Y(\tau, \tau, \lambda) = 0$, $Y_\tau = -Z + (\alpha(\tau) + \beta(\tau))\, Y$ pour $\tau > 0$, et $[1/\alpha(\xi)]\, Y_\xi \to 0$ quand $\xi \to 0$. On obtient aussi une constante $\tilde{c}_6$ telle que $|Y|^2 \leqq \tilde{c}_6$ dans $[\tau, b]$. Soit maintenant $\mathcal{L}_s(E, F)$ l'espace des applications linéaires continues de E dans F avec la topologie de la convergence simple, avec $\mathcal{L}(h) = \mathcal{L}_s(h, h)$. On démontre [*cf.* (3)] que $\xi \to Y(t, \xi, \lambda)$ et $\xi \to Z(t, \xi, \lambda) \in \mathcal{E}^0(\mathcal{L}(\theta D(\Lambda)))$ [ou bien $\mathcal{E}^0(\mathcal{L}(h))$]. Pour $0 \leqq \xi \leqq \mathfrak{u}$ l'application $\xi \to [1/\alpha(\xi)]\, Y_\xi(t, \xi, \lambda)$ a ces propriétés, et pour $\xi > 0$, $\xi \to Y(t, \xi, \lambda) \in \mathcal{E}^1(\mathcal{L}(h))$. De plus, $\xi \to Z(t, \xi, \lambda) \in \mathcal{E}'(\mathcal{L}_s(\theta D(\Lambda), h))$. On « multiplie » (2), avec t, remplacé par ξ, par l'opérateur $Y(t, \xi, \lambda)$ et l'on intègre par parties dans h, en employant les conditions initiales et l'équation différentielle pour Y ci-dessus [*cf.* (3), (4), (8), (9)]. On obtient le

THÉORÈME 2. — *La solution du problème* (1) *donnée par le théorème* 1 *est unique.*

Remarque 3. — D'après la définition de (9) on peut dire que le problème (1) est uniformément bien posé. Pour quelques variantes sur l'unicité on peut procéder comme dans (3).

(1) J. L. LIONS, *Bull. Soc. math. Fr.*, 84, 1956, p. 9-95.
(2) J. DIXMIER, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien*, Paris, 1957.
(3) R. CARROLL, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (sous presse).
(4) R. CARROLL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 498.
(5) J. L. LIONS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 208.
(6) J. L. LIONS, *Rend. Sem. Mat. Fis. di Milano*, 28, 1959, p. 3-16.
(7) A. WEINSTEIN, *Summa Brasil. Math.*, 3, 1955, p. 125-147.
(8) R. CARROLL, *Annali di Mat.* (sous presse).
(9) L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 2, 1950, p. 19-49.

(*Rutgers University, New Brunswick, N. Y.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La convolution des courants.* Note (*) de M. **Jean Braconnier**, présentée par M. Joseph Pérès.

On considère un groupe de Lie G opérant différentiablement dans une variété X et l'on définit le produit de convolution d'un courant sur G et d'un courant sur X; ce produit généralise le produit de convolution des distributions; on en indique quelques propriétés.

1. Soit X un espace localement compact où opère un groupe localement compact G, au moyen d'une application continue $\tau : G \times G \to X$, qu'on notera encore $(t, x) \to tx$; pour $t \in G$, on notera τ_t l'homéomorphisme $x \to tx$ de X sur lui-même et, si Y et K sont des parties de X, on notera $\tau(Y, K)$ l'ensemble des $t \in G$ tels que tY rencontre K. Soient $H \subset G$ et $Y \subset X$ des ensembles *fermés*; on dit que H et Y sont *appropriés* si la restriction de τ à $H \subset Y$ est *propre;* s'il en est ainsi HY est fermé dans X.

Soient $H \subset G$ et $Y \subset X$ des ensembles fermés; si H et Y sont appropriés, pour tout compact $K \subset G$, les ensembles $H \cap \tau(Y, K)$ et $Y \cap H^{-1}K$ sont compacts; inversement, si pour tout compact $K \subset X$, l'ensemble $H \cap \tau(Y, K)$ est relativement compact, H et Y sont appropriés. Si $H \subset G$ est compact et si $Y \subset X$ est fermé, H et Y sont appropriés; si $K \subset X$ est compact et si $Y \subset X$ est fermé, l'ensemble $\tau(Y, K)$ est fermé dans G.

Soient alors λ une mesure sur G et μ une mesure sur X, telle que l'application τ soit $|\lambda \otimes \mu|$-propre; la mesure $\tau(\lambda \otimes \mu)$ est alors définie sur X; on la note $\lambda \star \mu$ et on l'appelle la *convolution* de λ et de μ; $\lambda \star \mu$ est en particulier définie si les supports de λ et de μ sont appropriés, ou bien si λ et μ sont bornées. D'après le théorème de Lebesgue-Fubini, on a $\lambda \star \mu = \int_G (\tau_t . \mu)\, d\lambda(t)$. La convolution ainsi définie généralise la convolution usuelle de mesures sur G : on obtient celle-ci en faisant opérer G sur lui-même au moyen des translations à gauche. Nous ne détaillerons pas ici les propriétés de la convolution qu'on vient de définir, analogues à celles de la convolution usuelle.

2. On suppose maintenant que X est une *variété différentiable*, que G est un *groupe de Lie* et que G opère dans X, au moyen de l'application *différentiable* τ. On suppose G orienté et l'on note σ son orientation; si λ est le difféomorphisme $(t, x) \to (t, tx)$ de $G \times X$ sur lui-même, λ est orienté canoniquement et, par suite, $\tau = pr_X . \lambda$ l'est aussi ([1]).

Soient alors $S \in \mathcal{D}'(G)$ et $T \in \mathcal{D}'(X)$ des courants dont les supports sont *appropriés* et soit $\mathcal{A}(S \otimes T)$ le courant sur $G \times X$ défini par $S \otimes T$; le courant $\tau(\mathcal{A}(S \otimes T)) \in \mathcal{D}'(X)$ est défini; on le note $S \star T$ et on l'appelle

la *convolution* de S et de T. Par définition, on a, pour toute $\varphi \in \mathcal{D}(X)$:

$$(1) \qquad \int_X (S\star T)\wedge\varphi = \int_{G\times X} \mathcal{A}(S\otimes T)\wedge(\tau^\star.\varphi) = \int_{G\times X} \lambda(\mathcal{A}(S\otimes T))\wedge(\mathrm{pr}_X^\star.\varphi)$$
$$= \int_{G\times X} \lambda(\mathcal{A}(S\otimes T))\wedge\mathcal{B}^\star((1+\sigma)\otimes\varphi),$$

où $\mathcal{B}^\star$ est la rétraction usuelle de $\mathcal{A}^\star$ (²).

On a alors

$$(2) \qquad \int_X (S\star T)\wedge\varphi = \int_G S\wedge\left(\int_X T\wedge\mathcal{A}^\star(\tau^\star.\varphi)\right),$$

où $\mathcal{A}^\star(\tau^\star.\varphi)$ est la forme différentielle sur X à valeurs dans $\mathcal{E}(G)$ définie par $\tau^\star.\varphi$; l'intégrale sur X qui figure dans le second membre est une forme sur G dont le support est contenu dans τ (Supp (T), Supp (φ)).

3. Voici quelques propriétés élémentaires de la convolution des courants :

a. On a Supp $(S\star T)\subset$ Supp (S) Supp (T). Si S et T sont homogènes et de dimensions respectives p et q, $S\star T$ est homogène et de dimension $p+q$; si S et T sont homogènes et pairs (resp. impairs), $S\star T$ est homogène et pair (resp. impair); si S et T sont homogènes et de parités différentes, $S\star T = 0$, car $\mathcal{A}(S\otimes T)=0$.

b. Soient $H\subset G$ et $Y\subset X$ des ensembles fermés et appropriés; $(S, T)\to S\star T$ est une application bilinéaire *séparément continue* de $\mathcal{D}'_H(G)\times\mathcal{D}'_Y(X)$ dans $\mathcal{D}'_{HY}(X)$. C'est aussi une application bilinéaire séparément continue de $\mathcal{E}'(G)\times\mathcal{D}'(X)$ dans $\mathcal{D}'(X)$ et une application *continue* de $\mathcal{E}'(G)\times\mathcal{E}'(X)$ dans $\mathcal{E}'(X)$.

c. Soient S_1 et S_2 des courants sur G dont les supports sont appropriés, G opérant sur lui-même au moyen des translations à gauche; le courant $S_1\star S_2\in\mathcal{D}'(G)$ est alors défini. En particulier si les supports de S_1 et S_2 sont compacts, le support de $S_1\star S_2$ l'est aussi; pour tout courant $T\in\mathcal{D}'(X)$, on a alors la formule d'associativité $(S_1\star S_2)\star T = S_1\star(S_2\star T)$. En particulier, l'espace vectoriel $\mathcal{E}'(G)$ des courants à supports compacts sur G, muni de la convolution, devient une algèbre graduée (par la dimension) et l'espace $\mathcal{D}'(X)$ est un $\mathcal{E}'(G)$-module gradué de convolution.

d. Soit δ_t la masse 1 au point t de G; posons $\varepsilon_t = \delta_t + \sigma\delta_t$; ε_t est un courant de dimension 0 sur G dont $\{t\}$ est le support. On a alors pour tout courant $T\in\mathcal{D}'(X)$

$$(3) \qquad \tau_t.T = \varepsilon_t\star T.$$

Ainsi ε_e est élément unité de l'algèbre $\mathcal{E}'(G)$ et le $\mathcal{E}'(G)$-module $\mathcal{D}'(X)$ est unitaire. Plus généralement, soit S un courant impair de dimension 0 sur G (c'est-à-dire une *distribution*) et soit T un courant impair sur X, les supports de ces courants étant supposés appropriés; $t\to\tau_t.T$ est une fonction différentiable dans G, à valeurs dans $\mathcal{D}'(X)$ et l'on a

$S\star T = \int_G S(t) \wedge (\tau_t . T)$. De même, si S est un courant pair de dimension o sur G et si T est un courant pair sur X, on a $S\star T = \int_G S(t) \wedge (\sigma(t)\tau_t . T)$. En particulier, si D est un opérateur différentiel sur G, invariant à gauche, D s'identifie à une distribution sur G (et aussi à un élément de l'algèbre enveloppante de l'algèbre de Lie de G); on a alors $DS = D\star S$ pour tout courant impair S sur G.

e. Soient $S \in \mathcal{D}'(G)$ et $T \in \mathcal{D}'(X)$ des courants dont les supports sont appropriés; on a

$$b(S\star T) = (bS)\star T + (w^* S)\star(bT), \tag{4}$$

où $w^* S$ est le courant $(-1)^p S$ lorsque S est homogène et de dimension p. En particulier, si S (resp. T) est de dimension o, on a $b(S\star T) = S\star(bT)$ [resp. $(bS)\star T$]. Si S et T sont fermés, $S\star T$ l'est aussi. D'après (4) et *c*, $\mathcal{E}'(G)$ est une algèbre différentielle graduée; d'où une structure d'algèbre (pour la convolution) graduée sur l'espace vectoriel d'homologie compacte $\mathcal{H}_c(G)$; de même, par passage aux quotients, on définit sur l'espace vectoriel d'homologie $\mathcal{H}(X)$ de X une structure de $\mathcal{H}_c(G)$-module gradué de convolution.

On étudiera ultérieurement des conséquences de cette dernière propriété, ainsi que la convolution des formes, celle des chaînes et des problèmes de régularisation (³).

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(¹) Les notations et la terminologie utilisées ici sont celles de G. DE RHAM, *Variétés différentiables* (Hermann et Cie, Paris).

(²) $\mathcal{B}^*$ est noté $\mathcal{A}^{*-1}$ par de Rham (*loc. cit.*, § 13).

(³) *Cf.* de Rham (*loc. cit.*, § 15). De Rham utilise dans ce paragraphe la convolution d'une forme de degré n sur $\mathbf{R}^n$ et d'un courant sur $\mathbf{R}^n$. Le cas où X est un *espace affine*, où opère le groupe des translations, est d'ailleurs intéressant.

AÉROTHERMIQUE. — *Détermination expérimentale des facteurs thermiques pariétaux.* Note (*) de MM. **Edmond A. Brun**, **Gia-Ban Diep** et **Lucien Malavard**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Imaginons un corps constitué par un matériau parfaitement isolant et placé dans un courant d'air rapide. Chaque point P de la face extérieure de la paroi prend une température T_f, appelée température de frottement au point P. Si T_e est la température de l'écoulement libre à la frontière E de la couche limite sur la normale à la paroi au point P et si T_0 est la température d'arrêt au point E, le facteur thermique pariétal r au point P est donné par l'expression

$$r = \frac{T_f - T_e}{T_0 - T_e}. \qquad (1)$$

En fait, la conductibilité thermique du matériau n'est jamais nulle et, si le corps a une forme telle que la valeur de la température de frottement varie notablement le long de la surface, la température d'équilibre mesurée en un point est généralement différente de la température de frottement en ce point : il y a tendance à l'égalisation des températures à travers le matériau, de sorte que les températures les plus élevées sont plus basses que les températures de frottement correspondantes, tandis que les plus basses sont plus élevées que les températures de frottement correspondantes.

2. La méthode utilisée pour atteindre expérimentalement la température de frottement consiste à effectuer des mesures sur plusieurs modèles extérieurement identiques, constitués par le même matériau mais comportant des épaisseurs uniformes de paroi différentes; il est évident que la conduction thermique dans la paroi intervient d'autant moins que cette paroi est plus mince et, des résultats obtenus pour diverses épaisseurs de paroi, on peut, par extrapolation, déduire la température d'équilibre T_f qui correspond à une conduction thermique nulle.

La figure 1 donne les résultats obtenus avec un cylindre de 10 mm de diamètre extérieur placé dans une veine d'air desséché dont le nombre de Mach est 2,44 et la température génératrice, 30° C : les courbes donnent, pour les épaisseurs de plexiglas de 1, 3 et 5 mm (cylindre plein) et en fonction de l'azimut α compté à partir du point d'arrêt, le rapport de la température T_p, mesurée à l'azimut α, à la température d'arrêt T_0 (qui est la température T_f à l'azimut zéro). Comme prévu, au fur et à mesure que l'épaisseur de la paroi diminue, la température des points les plus chauds s'élève tandis que la température des points les plus froids s'abaisse.

3. Le graphique qui donne, pour un même azimut, le rapport T_p/T_0 en fonction de l'épaisseur conduit, par extrapolation, à la valeur de ce

rapport pour une épaisseur nulle. On pourrait penser que la valeur extrapolée de T_p/T_0 est égale à T_f/T_0 : en fait, pour l'azimut zéro, on trouve

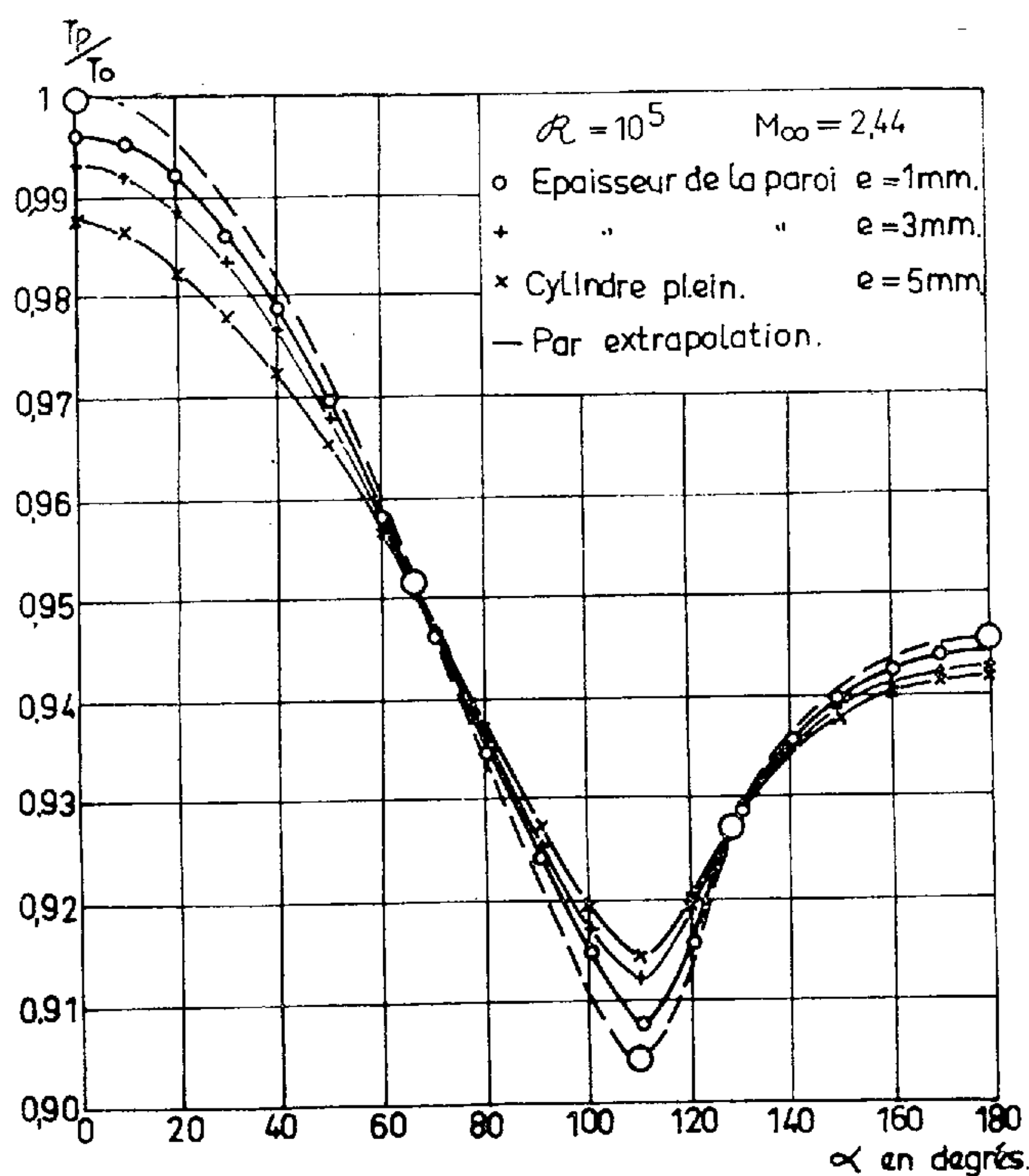


Fig. 1.

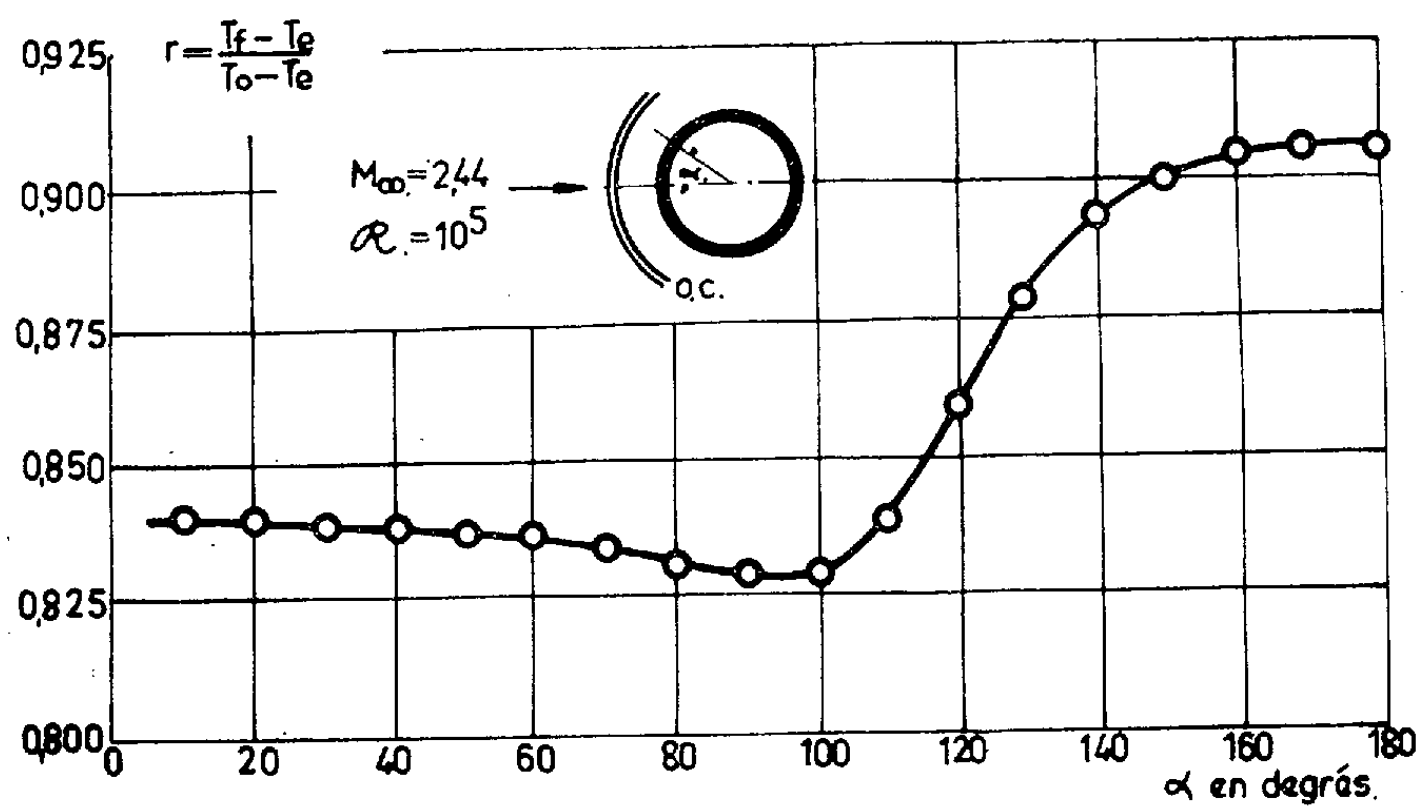


Fig. 2.

$(T_p/T_0)_{e=0} = 0{,}9975$ au lieu de 1, de sorte que, pour une épaisseur nulle, il existe encore un flux de chaleur à travers la face extérieure du cylindre. Ce flux est dû à la conduction thermique de l'air situé à l'intérieur du cylindre creux.

Cependant, par la méthode des analogies rhéoélectriques, il est possible d'évaluer, pour un même azimut et pour les trois modèles, la densité de flux de chaleur locale φ. Les maquettes analogiques ont été réalisées en papier conducteur Télédeltos; l'intérieur du tube qui correspond à l'air est représenté par une seule feuille circulaire de ce papier, tandis que la paroi de plexiglas, dont la conductibilité calorifique est huit fois plus grande que celle de l'air, est représentée par un empilement de huit feuilles découpées en couronne. De nombreuses petites électrodes disposées régulièrement à la périphérie de cette couronne permettent d'imposer, pour chaque cas traité, une répartition des potentiels électriques qui correspond à la distribution mesurée des T_p. La mesure du courant électrique débité par chaque électrode donne alors la valeur du flux de chaleur local correspondant.

La valeur extrapolée de T_p/T_0 pour $\varphi = 0$ est évidemment égale à T_f/T_0; on trouve bien d'ailleurs, par cette extrapolation, la valeur unité à l'azimut zéro. La courbe en tirets de la figure 1 donne, en fonction de l'azimut α, les valeurs de T_f/T_0 obtenues par cette méthode.

De la loi de distribution des pressions le long du cylindre, il est possible de déduire la loi de distribution des températures $T_e = f(\alpha)$ et, par suite, de connaître, à partir de la relation (1), le facteur thermique pariétal r en fonction de l'azimut α, dans les conditions expérimentales déjà précisées (*fig.* 2).

(*) Séance du 19 décembre 1960.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Mesure non destructive de l'eau dans les matériaux.* Note (*) de M. **Raymond Mathey**, présentée par M. Charles Maurain.

On donne les résultats obtenus avec le prototype d'un appareil nouveau destiné à effectuer une mesure non destructive de l'eau dans les corps poreux. On calcule les performances maximales possibles.

Cette Note a pour but de présenter les premiers résultats obtenus avec un appareillage nouveau et simple utilisant les hyperfréquences. Le principe est basé sur l'utilisation de l'absorption Debye dipolaire de l'eau dans la gamme centimétrique : on sait, en effet, que cette absorption est caractérisée par un maximum du coefficient d'absorption ε'' au voisinage de la longueur d'onde 3 cm à la température ambiante.

La méthode de mesure est une méthode optique : un générateur à modulation de vitesse du type klystron, fonctionnant sur le mode 5 3/4 alimente

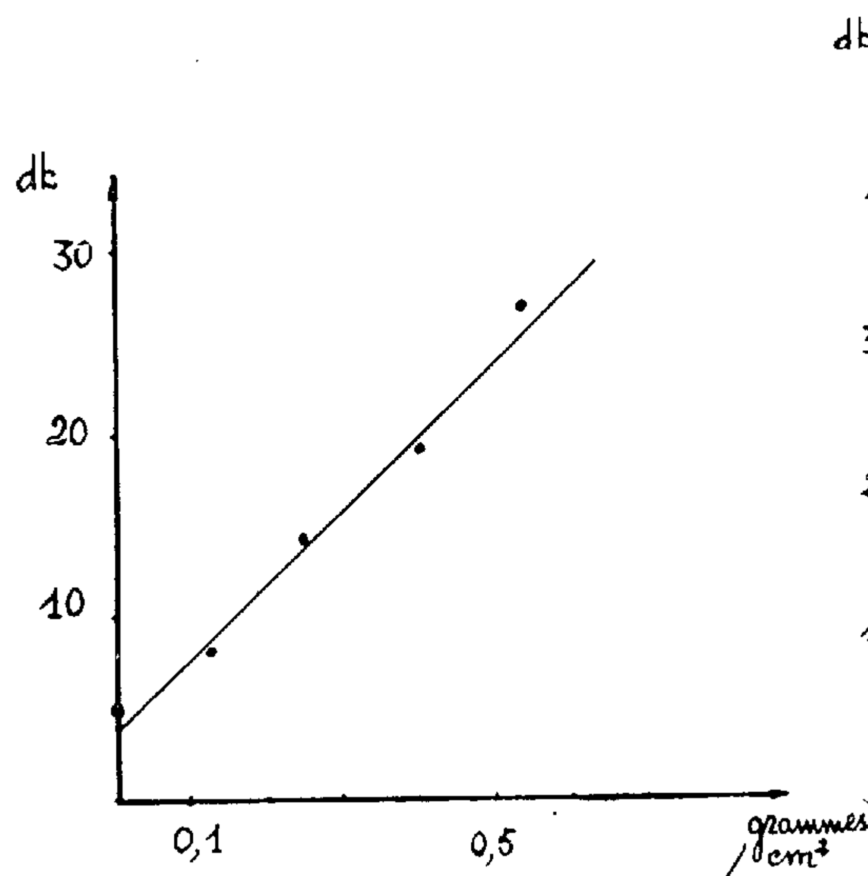


Fig. 1.

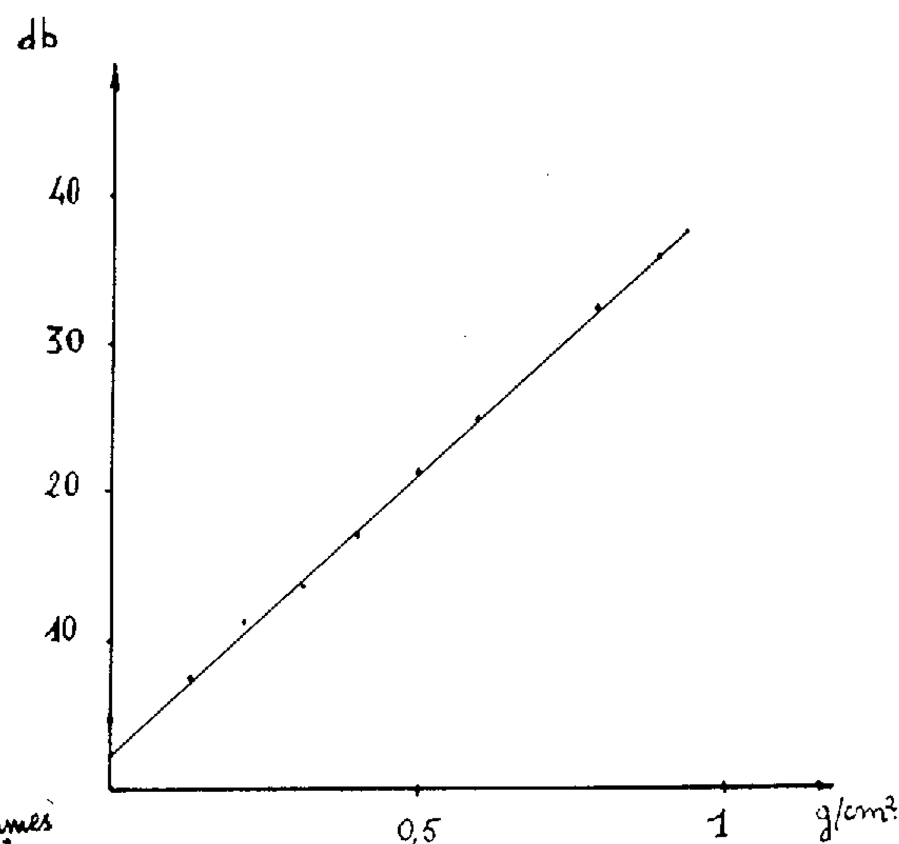


Fig. 2.

un cornet émetteur à travers un atténuateur variable. Le récepteur est constitué par un deuxième cornet identique au premier suivi d'un montage cristal débitant sur un amplificateur sélectif. L'onde électromagnétique est modulée en amplitude. Cette modulation ne consomme pratiquement pas de puissance, car elle est appliquée au réflecteur.

La longueur d'onde utilisée est 3,2 cm. La propagation dans le guide est du type H_{01}.

L'étalonnage a été exécuté en partant de solides « secs ». La quantité d'eau est augmentée progressivement par immersion et mesurée à l'aide

d'une balance. Le poids d'eau porté en abscisse dans les courbes d'étalonnage est celui contenu dans un cylindre fictif de 1 cm² de section et de génératrice parallèle à la direction de propagation.

Pour un matériau très poreux « sec » de 5 cm d'épaisseur l'absorption sera de 2 à 3 dB. A saturation, c'est-à-dire quand l'eau occupera la moitié de son volume, soit 2,5 g d'eau par centimètre carré (matériau très poreux), l'absorption sera de 100 dB. La sensibilité varie peu d'un matériau à l'autre, elle est comprise entre 38 et 40 dB par gramme d'eau et par centimètre carré (du moins pour les matériaux essayés).

La figure 1 représente l'absorption en fonction du poids d'eau pour un mur de briques de 5,5 cm d'épaisseur. La pente de la droite est de 40 dB/g/cm².

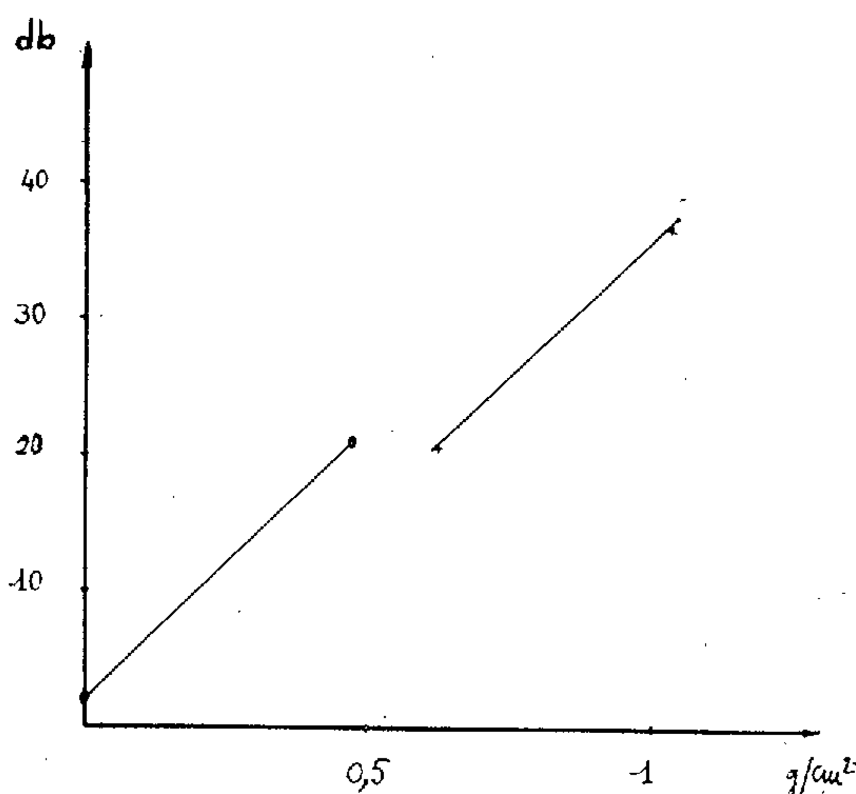


Fig. 3.

La figure 2 représente l'absorption en fonction du poids d'eau pour une pierre calcaire de 5,5 cm. On constate que lorsque le matériau est homogène (cas de la pierre), les points sont peu écartés de la droite moyenne. La pente dans ce cas, est de 38 dB.

La figure 3 est relative à des plaques de béton dont l'épaisseur totale est de 13 cm.

L'ordonnée à l'origine est faible. La pente est de 40 dB/g/cm².

Le décalage au niveau de 20 dB est dû au fait que les deux premières mesures et les quatre dernières ont été faites à 40 h d'intervalle : Il est fort vraisemblable que l'eau initialement libre a été transformée partiellement en eau liée chimiquement. L'eau de constitution est en effet généralement perméable au rayonnement électromagnétique.

Actuellement, nous travaillons avec un amplificateur sélectif à lampe; le bruit de fond est de 0,1 μV. Ce bruit semble être un bruit de scintillation car celui dû à la résistance d'entrée est 10 fois plus faible à la température ambiante et pour la bande passante de l'appareil.

Cependant, on sait que le facteur de bruit des transistors est plus avantageux que celui des tubes pour des impédances de source de quelques centaines d'ohms. Dans cette gamme d'impédance, il est minimal et il en existe dont le facteur de bruit est seulement de quelques décibels.

En tablant sur une puissance effective de quelques watts à l'émission, la limite théorique de mesure se situe aux environs de 180 dB.

Il en résulte qu'on ne pourra guère faire de mesures pour des quantités d'eau supérieures à 4,5 ou 5 g d'eau par centimètre carré, si l'on se limite à des puissances d'émission raisonnables. Ceci correspond à des épaisseurs de 10 cm pour les matériaux très poreux susceptibles d'absorber la moitié de leur volume d'eau.

Pour terminer, nous ajouterons que l'influence des sels dissous en faible quantité ne semble pas avoir d'influence notable sur la mesure de la teneur en eau. Ceci n'est pas surprenant, car pour une solution demi-normale de ClK ([1]), $\varepsilon' = 60$, $\varepsilon'' = 37$ à 3 cm et pour une solution normale, $\varepsilon' = 57$, $\varepsilon'' = 45$. Quand on passe à 10 cm, $\varepsilon' = 70$, $\varepsilon'' = 46$ pour la solution demi-normale et $\varepsilon' = 64$, $\varepsilon'' = 74$ pour la solution normale.

La variation d'absorption relative est plus faible à 3 qu'à 10 cm.

Remarque 1. — Pour la pierre calcaire, la précision relative peut atteindre 1 % pour une quantité d'eau de 2 g/cm^2.

Remarque 2. — Compte tenu de l'importante valeur de l'indice n (reliée à ε d'après la théorie de Maxwell par $\varepsilon = n^2$) un cornet même de faibles dimensions peut être utilisé. L'adaptation sera moins bonne mais l'exploration sera plus fine. L'onde émise même si elle est quasi sphérique verra le rayon de la surface d'onde considérablement allongé en pénétrant dans le matériau.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

([1]) HASTED, RITSON et COLLIE, *Dielectric properties of Aqueous Ionic Solutions* (*J. Chem. Phys.*, 1948).

(*Laboratoires du Bâtiment et des Travaux publics.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Étude thermodynamique des mélanges de nitrate de potassium et de chlorure de lithium fondus.* Note (*) de MM. **Yves Doucet**, **Georges Bruno** et **Louis Hot**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La cryométrie des mélanges de LiCl dissous dans KNO_3 fondu et de KNO_3 dissous dans LiCl montre qu'aux deux extrémités de l'échelle des concentrations exprimées en fractions molaires, les solutions s'écartent peu de l'idéalité et que l'entropie configurationnelle d'excès est nulle.

Poursuivant nos recherches sur la structure des sels fondus, nous avons étudié les mélanges KNO_3-LiCl.

L'appareillage pour l'enregistrement des courbes de fusion a déjà été donné ([1]). Nous avons utilisé soit un couple platine-platine rhodié 10 %, soit un ensemble de cinq couples ATE-BTE étalonnés aux points fixes secondaires ([2]). Avec cette dernière sonde, les différences de température sont connues au 1/100e de degré sur un enregistreur Speedomax Meci.

1. *Mélange* KNO_3 *solvant*-LiCl *dissous*. — Les solutions étudiées ont des concentrations en LiCl qui vont de la fraction molaire $N_{Li} = 0{,}003$ à $N_{Li} = 0{,}2$. Les mesures en solutions diluées ont fourni un premier résultat : la chaleur de fusion de KNO_3 donnée, sans références, par des tables de constantes ([3]) semble trop faible. Nous trouvons un abaissement molaire limite qui vaut 2×27, ce qui conduit à $L = 2\,750$ cal/mole et non 2 568.

Avec cette nouvelle valeur, nous pouvons tracer la courbe cryométrique relative aux solutions idéales. La formule de Schröder-Van Laar convenablement ajustée aux solutions ioniques ([4]) donne, avec $T_0 = 608^\circ$ K et $C_L - C_S = 4{,}1$ cal/moles :

$$\log_{10} N_K^2 = 0{,}990 - \frac{602}{T} + 1{,}26.10^{-6}\,\Delta T^2.$$

Les résultats expérimentaux s'éloignent peu de cette courbe. Dans le système de coordonnées $\log N_K^2$ contre $1/T$, ils se placent très sensiblement sur la droite de Schröder, si bien que le terme en ΔT^2 représente le double du logarithme du coefficient d'activité du solvant :

$$\log f_K = + 0{,}612.10^{-6}\,\Delta T^2.$$

Si, dans ce terme correctif nous exprimons ΔT par les premiers termes d'un développement en série de la formule cryométrique, en N_{Li}, fraction molaire du sel dissous, nous arrivons à

$$\log f_K = + 0{,}1745\left(N_{Li}^2 + N_{Li}^3 + \frac{N_{Li}^4}{4}\right), \qquad \text{avec} \quad N_{Li} < 0{,}2.$$

C'est très sensiblement la forme que prend la formule de Hildebrand relative aux solutions « strictement régulières »

$$\log f_1 = \frac{W}{RT} N_2^2$$

quand on exprime la relation cryométrique entre N_2 et T.

Par conséquent, pour des concentrations de LiCl dissous dans KNO_3 inférieures à la fraction molaire 0,2 la cryométrie ne décèle pas d'entropie d'excès. Autrement dit, l'entropie de mélange est celle des solutions idéales et le faible écart à l'idéalité ne provient que de l'existence d'une enthalpie de mélange. A la plus forte concentration en LiCl, f_K vaut seulement 1,0195.

La formule de Gibbs-Duhem fournit le coefficient d'activité rationnel symétrique du sel dissous

$$\log f_{Li} = +0{,}523\, N_K^2 - 0{,}291\, N_K^3 + 0{,}0436\, N_K^4.$$

Il varie de 1,066 ($N_{Li} = 0$) à 1,044 ($N_{Li} = 0{,}2$), ce qui donne pour l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès ou enthalpie de mélange

$$G_{ex} = H_{ex} = 1{,}60\, N_{Li} N_K \left(1 - \frac{1}{3} N_K^2\right).$$

Le signe + signifie que le mélange se fait avec absorption de chaleur. On trouve 101 cal/mole pour $N_K = 0{,}8$ à $T = 500^\circ$ K.

2. *Mélange* LiCl *solvant*-KNO_3 *dissous*. — Le chlorure de lithium pur Merck utilisé fond à 607,6° C. Il est déliquescent, ce qui nécessite des précautions spéciales pour les pesées. La constante cryométrique, et la chaleur de fusion qui en résulte, sont en accord avec la valeur L = 3 200 cal/mole donnée par K. Kelley (5).

La formule des solutions idéales avec $\Delta C = 3$ cal/mole s'écrit

$$\log N_{Li}^2 = 0{,}794 - \frac{700}{T} + 0{,}424 \cdot 10^{-6} \Delta T^2.$$

Les points expérimentaux s'éloignent un peu plus de cette courbe que dans le cas précédent. En outre on trouve que le coefficient d'activité f_{Li} passe par un maximum. Pour $N_K < 0{,}25$ on a

$$\log f_{Li} = 1{,}17\, N_K^2 - 4{,}25\, N_K^3.$$

La valeur maximale de f_{Li} (1,030) a lieu pour $N_{Li} = 0{,}825$.

Le coefficient d'activité du sel dissous est donné par

$$\log f_K = -5{,}20\, N_{Li}^2 + 4{,}25\, N_{Li}^3 \qquad \text{pour} \quad 0{,}75 < N_{Li} < 1.$$

Il varie de 0,112 à 0,071 ($N_{Li} = 0{,}8$).

Ici encore, les solutions sont strictement régulières. L'enthalpie de mélange est

$$G_{ex} = H_{ex} = -4{,}6\, T N_K N_{Li} (0{,}95 + 2{,}13\, N_K).$$

Pour $N_K = 0{,}25$, $H_{ex} = -890$ cal/mole.

En résumé, aux deux extrémités de l'échelle des concentrations exprimées en fraction molaire de 0 à 0,2 et de 0,75 à 1, pour le chlorure de lithium, de 1 à 0,8 et de 0,25 à 0, pour le nitrate de potassium, l'étude cryométrique montre que ces mélanges obéissent aux lois des solutions « régulières ».

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) Y. DOUCET, *Technique moderne de la Cryométrie*, Dunod, Paris, p. 77.

(2) J.-P. RAVOUX et Y. DOUCET, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 41 A.

(3) *Handbook of Chemistry*, 39e édit., p. 2134.

(4) Y. DOUCET, *J. Chim. Phys.*, 56, no 6, 1959, p. 578.

(5) K. K. KELLEY, Bureau of Mines, Bul. 393, 1936.

ÉLECTRICITÉ. — *Action d'une fenêtre de diélectrique, métallisée sur une face placée dans un guide d'onde coaxial.* Note (*) de M. **Serge Lefeuvre**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur étudie l'influence d'une fenêtre diélectrique métallisée sur une face placée dans un guide adapté.

Considérons d'abord une fenêtre non métallisée (*fig.* 1). Si en A_1 l'impédance réduite est Z_1, en A_2 elle sera

$$z_2 = \frac{z_1 Z_{C_1}}{Z_{C_2}} = Z_1\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} = Z_1\sqrt{\varepsilon_r} = nZ_1.$$

La surface de séparation de deux diélectriques joue le rôle d'un transformateur.

La transformation

$$Z = \frac{z-1}{z+1}$$

qui fait passer du plan des impédances au diagramme de Smith, transforme une droite passant par l'origine (homothétie de rapport n) en un cercle passant par les points A, B et Z_1 (*fig.* 2). Soit r la partie réelle de Z et Y l'abscisse correspondante. Entre eux, nous avons la relation

$$Y = \frac{1-r}{1+r} = f(r).$$

Cherchons la relation liant $Y_2 = f(r_2) = f(nr_1)$ à $Y_1 = f(r_1)$,

$$Y_2 = \frac{1-nr_1}{1+nr_1} = \frac{(1-n)+Y_1(1+n)}{(1+n)+Y_1(1-n)}.$$

Posant

$$\frac{1-n}{1+n} = \operatorname{tg}\Phi \quad \text{et} \quad Y_1 = \operatorname{tg}\Psi_1.$$

il vient

$$Y_2 = \operatorname{tg}(\Psi_1 + \Phi)$$

Nous faisons ainsi apparaître un angle Φ qui ne dépend que du diélectrique. Pour le téflon $\varepsilon_r = 2$, $\Phi \simeq 9^\circ,75$.

Considérons une fenêtre métallisée, la métallisation ayant une admittance réduite x, le résultat précédent donne une construction géométrique simple permettant de trouver $\theta = 2\pi l/\lambda$ et l'admittance de la capacité à l'adaptation (*fig.* 3 et 4).

Nous pouvons mesurer x en considérant une fenêtre de $\theta = \pi/2$. Nous avons en effet

$$1 + x = \tau\varepsilon_r.$$

Nous pouvons, en outre, calculer la relation liant les coefficients de

transmission et de réflexion. Si la puissance incidente est 1 W, la puissance totale prise sera

$$P_t = 1 - \left(\frac{x}{2+x}\right)^2,$$

admettons que la puissance se répartisse comme en basse fréquence, la puissance prise par la fenêtre sera

$$P = \frac{x}{1+x} P_t.$$

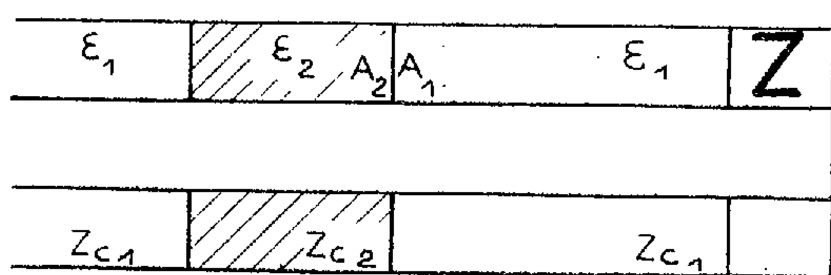


FIG. 1

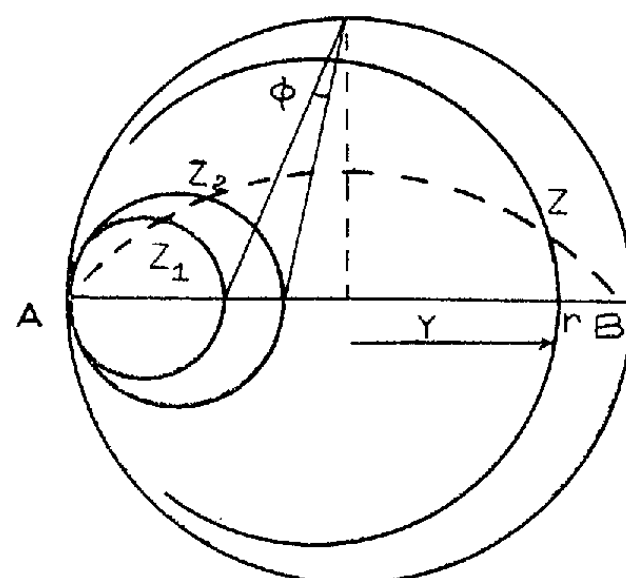


FIG. 2

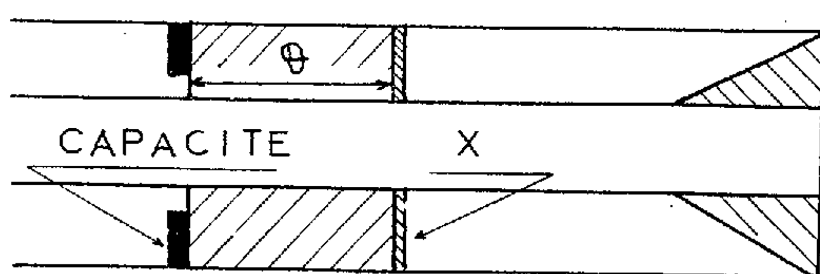


FIG. 3

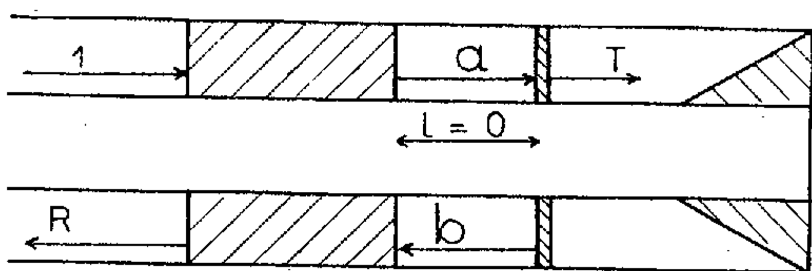


FIG. 5

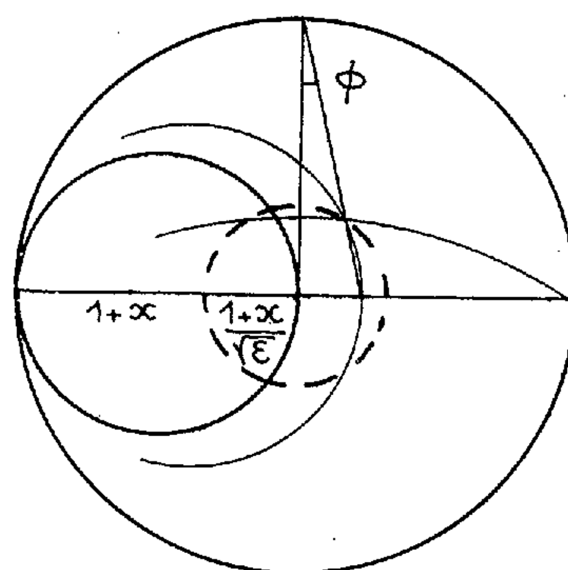


FIG. 4

Si ρ et t sont les coefficients de réflexion et de transmission introduits seulement par la métallisation, nous aurons

$$P_t = 1 - \rho\rho^* = tt^* + \frac{x}{1+x}(1 - \rho\rho^*),$$

soit

$$1 = \rho\rho^* + (1+x)\, tt^*.$$

Considérons alors la figure 5. Nous aurons

$$1 + bb^* = RR^* + aa^*$$
$$aa^* = bb^* + (1+x)\, TT^*,$$

soit

$$RR^* + (1+x)\, TT^* = 1.$$

(*) Séance du 19 décembre 1960.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Mesure de l'énergie moyenne d'ionisation dans le silicium pour des rayons α et des rayons β au moyen de jonctions NIP.* Note (*) de Mme **Lydie Koch**, MM. **Jean Messier** et **Jean Valin**, présentée par M. Francis Perrin.

On a mesuré l'énergie d'ionisation moyenne ε dans le silicium pour des rayons α de 9 à 40 MeV et des rayons β de 277 à 660 keV au moyen de jonctions NIP. Nous avons trouvé que la valeur de ε ne dépend ni de la nature, ni de l'énergie de la particule incidente. Cette valeur est $\varepsilon = 3{,}55\ (\pm 0{,}1)$ eV.

Les résultats publiés concernant la valeur de l'énergie moyenne d'ionisation ε dans le silicium sont relatifs à des rayons α de quelques mégaélectrons-volts et conduisent à une valeur de ε égale à $3{,}50 \pm 0{,}05$ eV (1).

Nous avons mesuré la valeur de ε pour des rayons α de 9 à 40 MeV. Nous avons pour cela utilisé des diodes NIP bombardées parallèlement au plan des jonctions. Les caractéristiques de ces diodes sont indiquées dans une autre Note (2). Le nombre de charges collectées par la jonction est mesuré au moyen d'un générateur d'impulsions étalonné envoyant à travers une faible capacité de couplage C_c, une quantité connue de charges q sur la jonction (*fig.* 1). Le nombre de charges collectées lors de chaque impulsion peut ainsi être mesuré à 1 % près.

Le coefficient de collection des charges produites dans la partie I de la diode NIP par les rayons α (nombre de charges effectivement collectées par la jonction rapporté au nombre de charges produites) est très voisin de 100 %. Les recombinaisons de paires électron-trou qui se produisent près de la surface d'attaque n'affectent, en effet, qu'un nombre de charges inappréciable avec notre système de mesure. Dans ces conditions, pour des particules α de 38,6, 31,8 et 23,3 MeV, accélérées par le cyclotron de Saclay et 8,78 MeV (ThC′) on a trouvé

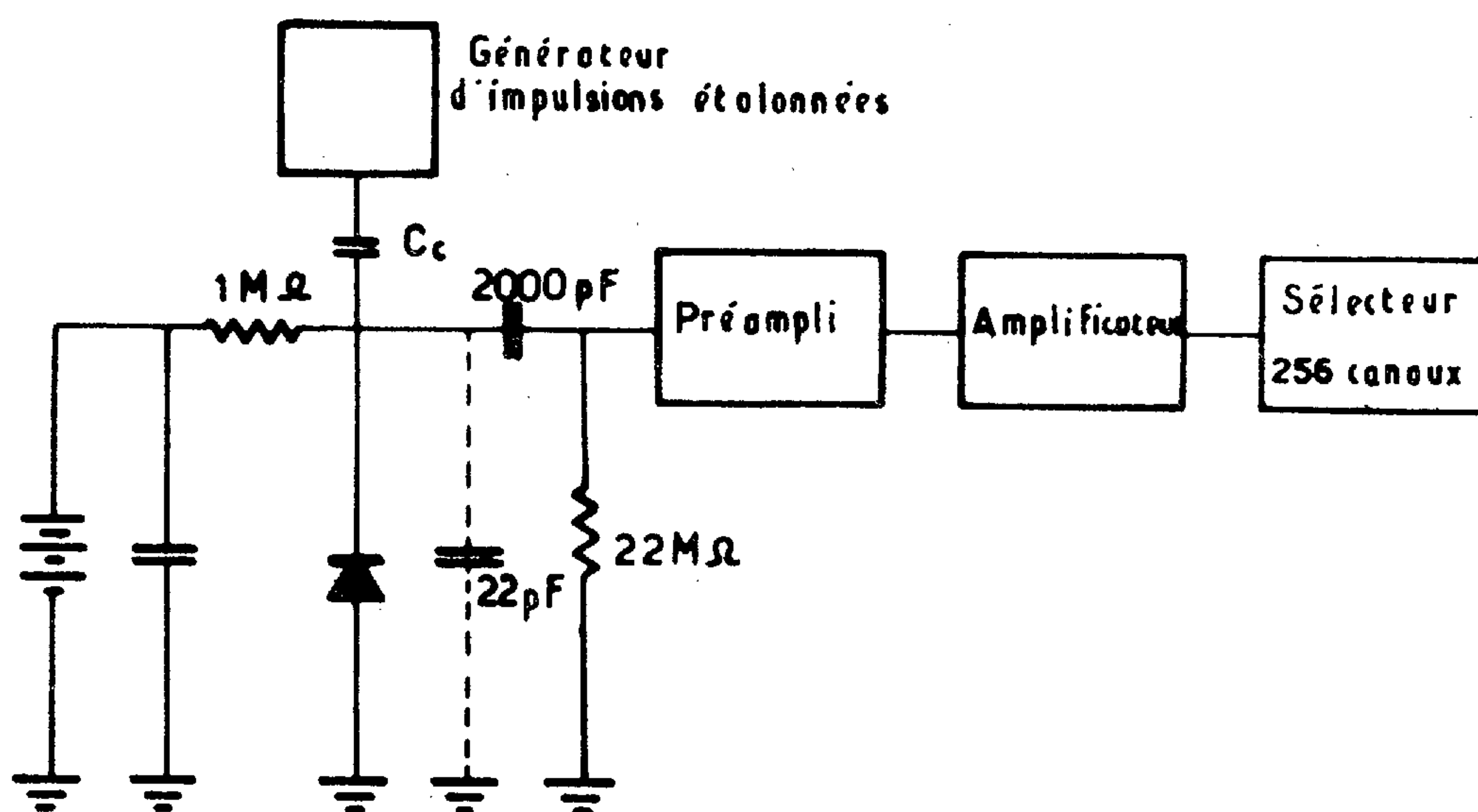
$$\varepsilon = 3{,}50 \pm 0{,}07\ \text{eV}.$$

On a ensuite bombardé le cristal avec les rayons γ du césium 137 et du mercure 203. Ceux-ci libèrent par effet Compton et effet photoélectrique des électrons dans le cristal. On observe un spectre d'amplitude présentant une valeur maximale A_m. Ces impulsions d'amplitude A_m correspondent à des électrons déplacés par effet photoélectrique, dont le parcours est entièrement compris dans la région sensible du cristal (région de charge d'espace) (2). On a pu ainsi mesurer l'énergie moyenne d'ionisation dans le silicium pour des électrons de 277 keV ($\varepsilon = 3{,}53 \pm 0{,}07$ eV) et des électrons de 660 keV ($\varepsilon = 3{,}55 \pm 0{,}1$ eV).

A la précision indiquée l'énergie moyenne d'ionisation est donc la même pour des rayons α dont l'énergie varie entre 9 et 40 MeV environ et pour

des électrons de 277 et 660 keV. Ceci est conforme aux hypothèses faites par Shockley (3) pour déterminer théoriquement cette énergie d'ionisation : celle-ci, en première approximation, ne dépend que de la largeur de la bande interdite du matériau et de l'énergie des phonons optiques et est indépendante de l'énergie de la particule initiale. Ceci est dû à ce que la plupart des paires électron-trou sont créées non pas directement par la

SCHEMA DU MONTAGE ELECTRIQUE



particule incidente ni même par les rayons δ secondaires émis par celle-ci, mais par des électrons ou des trous dont l'énergie est de l'ordre de quelques fois seulement la largeur de la bande interdite.

Remarquons enfin, cependant, que certains auteurs (4) en utilisant des méthodes de mesure différentes ont indiqué pour des électrons de 25 MeV une valeur de $\varepsilon = 4{,}8 \pm 0{,}7$ eV.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) M. L. Halbert et J. L. Blankenship, *Nuclear Instrument*, 8, 1960, p. 106.

(2) L. Koch, J. Messier et J. Valin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2912.

(3) W. Shockley, IVe *Conférence internationale sur la physique des semi-conducteurs*, Prague, 1960 (sous presse).

(4) V. A. J. Van Lit, H. Roth et E. G. Wikner, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, série II, 4, n° 8, 1959, p. 457.

MAGNÉTISME. — *Configurations magnétiques.*

Note (*) de M. **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit une méthode générale de recherche de configurations magnétiques.

Soit H l'énergie d'échange de Heisenberg-Néel [1] :

$$H = -2\sum_{R,R'} J_{RR'}\,\mathbf{S}_{\mathbf{R}}.\mathbf{S}_{\mathbf{R}'} = -2\sum_{R,R'} C_{RR'}\,\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}}.\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}'}. \tag{1}$$

Ici $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$ est le spin au point $\mathbf{R}$; $J_{RR'}$ est l'intégrale d'échange; $C_{RR'} = S_R J_{RR'} S_R$; $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}}$ est un vecteur unitaire de même direction que le spin $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$. L'équation de mouvement est

$$\hbar\frac{d\mathbf{S}_{\mathbf{R}}}{dt} = 2\sum_{R'} J_{RR'}\,\mathbf{S}_{\mathbf{R}'}\wedge\mathbf{S}_{\mathbf{R}}. \tag{2}$$

Pour une configuration en équilibre statique le premier membre de (2) doit être nul, c'est-à-dire $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$ doit être parallèle à $\sum_{R'} J_{RR'}\,\mathbf{S}_{\mathbf{R}'}$. On pourra donc écrire

$$\lambda_R\,\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}} = \sum_{R'} C_{RR'}\,\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}'} \tag{3}$$

où λ_R est une constante réelle positive ayant les dimensions d'une énergie. On a

$$H = -2\sum_{R} \lambda_R\,\sigma_R^2 = -2\sum_{R}\lambda_R. \tag{4}$$

A des spins équivalents correspondra la même valeur de λ_R. On écrira autant d'équations (3) qu'il y a de sous-réseaux indépendants. Nous les numérotons par la notation indicielle i, j (i, $j = 1, \ldots, n$; n, nombre de sous-réseaux indépendants). Multiplions le système (3) par $\exp(2\pi i\mathbf{k}.\mathbf{R}_i)$ et sommons sur tous les $\mathbf{R}_i$. Utilisant le fait que $C_{RR'}$ ne dépend que de $|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|$, on obtient (5) et en écriture matricielle (6) avec les notations (7) [1].

$$\lambda_i\,\mathbf{T}_i(\mathbf{k}) = \sum_j \zeta_{ij}\,\mathbf{T}_j(\mathbf{k}); \tag{5}$$

$$(\zeta(\mathbf{k})-\lambda)\,\mathbf{T}(\mathbf{k}) = 0; \tag{6}$$

$$\mathbf{T}_i(\mathbf{k}) = \sum_{R_i}\boldsymbol{\sigma}\quad\exp(2\pi i\mathbf{k}.\mathbf{R}_i); \tag{7a}$$

$$\zeta_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{R} C_{R_iR_j}\exp(2\pi i\mathbf{k}.(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)). \tag{7b}$$

Ici $(\zeta(\mathbf{k}))$ est une matrice hermitique [2] et $\mathbf{T}(\mathbf{k})$ un vecteur colonne à n composantes. (λ) est la matrice diagonale formée par les $\lambda_i (i=1, \ldots, n)$. L'inversion de Fourier de $\mathbf{T_i}(\mathbf{k})$ fournit

(8) $$\sigma_j(\mathbf{R}) = \sum_k \mathbf{T_j}(\mathbf{k}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}.\mathbf{R}).$$

La condition $\sigma_j^2 = 1$, vraie pour chaque spin, impose les sévères conditions (9) à *chacune* des n composantes des vecteurs $\mathbf{T}(\mathbf{k})$, solutions de (6)

(9) $$\sum_k |\mathbf{T_j}(\mathbf{k})|^2 = 1, \qquad \sum_{k \neq k'} \sum \mathbf{T_j^*}(\mathbf{k}).\mathbf{T_j}(\mathbf{k'}) = 0.$$

La substitution de (8) dans (1) fournit alors

(10) $$H = -2 \sum_{i,j} \sum_k \mathbf{T_i^*}(\mathbf{k}) \zeta_{ij} \mathbf{T}_j(\mathbf{k}) = -2 \sum_{n=j}^{n} \lambda_j.$$

Remarquons qu'à toute solution (6) de vecteur $\mathbf{k}$ correspond une solution de même matrice (λ) et de vecteur $-\mathbf{k}$. Cette dégénérescence essentielle est due à la nature hermitique de la matrice (ζ) et à la réalité des σ_j. Elle n'est pas levée par l'énergie magnétocristalline.

Un mode sera dit *fondamental* [3] s'il n'y a qu'une solution de vecteur $\mathbf{k}$ (et $-\mathbf{k}$) minimisant l'énergie. Les conditions (9) se réduisent alors, compte tenu de $\mathbf{T_j}(\mathbf{k}) = \mathbf{T}^*(-\mathbf{k})$ à

(11) $$|\mathbf{T_j}(\mathbf{k})|^2 + |\mathbf{T_j^*}(\mathbf{k})|^2 = 1, \qquad \mathbf{T_j}(\mathbf{k}).\mathbf{T_j}(\mathbf{k}) + \mathbf{T_j^*}(\mathbf{k}).\mathbf{T_j^*}(\mathbf{k}) = 0.$$

Le vecteur $\mathbf{T_j}(\mathbf{k})$ est alors nécessairement complexe. Une solution simple [4] est

(12) $$\mathbf{T_j}(\mathbf{k}) = (\mathbf{x} + i\mathbf{y}) \frac{\exp i\varphi_j}{\sqrt{2}},$$

où $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ sont des vecteurs unitaires et orthogonaux. L'angle entre spins $\mathbf{S}_{\mathbf{R}_i}$ et $\mathbf{S}_{\mathbf{R}_j}$, noté $\Theta(\mathbf{R_i}, \mathbf{R_j})$ sera selon (8)

(13) $$\Theta(\mathbf{R_i}, \mathbf{R_j}) = 2\pi \mathbf{k}.(\mathbf{R_i} - \mathbf{R_j}) + \varphi_i - \varphi_j.$$

L'équation (13) n'est qu'une autre manière d'exprimer l'existence d'un vecteur de propagation $\mathbf{k}$. En d'autres mots, définir un mode fondamental ou postuler l'existence d'un unique vecteur de propagation [*cf.* hypothèse U d'une précédente Note [5]] revient au même.

CAS PARTICULIERS. — 1° *Modes colinéaires.* — Tous les modes colinéaires dans lesquels les sous-réseaux primitifs se conservent (sans se scinder en sous-réseaux secondaires) peuvent s'étudier en faisant $\mathbf{k} = 0$ et en déterminant $n - 1$ phases φ_j. La matrice $(\zeta(0))$ est alors réelle et en général facile à diagonaliser. Les $\mathbf{T_j}(0)$ s'identifient alors avec les spins σ_j. Naturellement la méthode générale $(\mathbf{k} \neq 0)$ reste valable dans ce cas.

2° *Réseaux de Bravais.* — Le système (5) se réduit à une seule équation. On retrouve le résultat de Villain ([1]) que la « transformée de Fourier » de l'intégrale d'échange (7 *b*) doit être maximale.

3° *Réseaux avec base.* — *a. Sous-réseaux équivalents* (exemple Fe_2O_3-α; Cr_2O_3). — Dans ce cas $\lambda_j = \lambda (j = 1, \ldots, n)$. Le problème revient à déterminer les valeurs propres d'une matrice dont les vecteurs propres satisfont à (11). On diagonalise (6) aussi loin que possible et l'on maximalise λ par rapport à $\mathbf{k}$.

b. Cas général (sous-réseaux non équivalents). — On cherche une solution de la forme (12) en minimisant H dans l'équation (10) par rapport aux phases φ_j et aux composantes (k_1, k_2, k_3) de $\mathbf{k}$. Parmi les solutions sont seules acceptables celles qui satisfont chacune des équations (5).

Stabilité et petits mouvements. — Varions $\mathbf{S}_j$ autour d'un état d'équilibre $H(\mathbf{k}_0)$ $(\mathbf{S}_j . d\mathbf{S}_j = 0)$. On a

$$\Delta H = H - H_0 = -2 \sum_{R, R'} C_{RR'} \, d\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}} . d\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}'}. \tag{14}$$

Les petits mouvements des $d\boldsymbol{\sigma}$ sont donc régis par des équations de même forme que les $\boldsymbol{\sigma}$ [c'est-à-dire par (3), (5) et (6)]. En écrivant que $\Delta H > 0$ ou encore que la matrice $[\lambda - (\zeta(\mathbf{k}_0 + d\mathbf{k})]$ n'ait que des racines positives, on peut obtenir les conditions de stabilité du mode $\mathbf{k}_0$.

(1) Comparaison avec d'autres méthodes : A. Yoshimori (*J. Phys. Soc. Jap.*, 14, 1959, p. 807), D. H. Lyons et T. A. Kaplan (*Report M. I. T.*, Cambridge, Mass., U. S. A., n° 53 G-0038, 1960) transforment (1) selon (8) en (10). Ils minimisent l'hamiltonien (10) avec la condition $\Sigma S_j^2 =$ Cte en introduisant des paramètres de Lagrange λ_j (*cf.* J. M. Luttinger et L. Tisza, *Phys. Rev.*, 81, 1952, p. 1015). J. Villain (*J. Phys. Chem. Sol.*, 11, 1959, p. 303) montre que dans le cas de réseaux de Bravais, (5) a une solution non nulle au point de Curie-Néel ($T = T_c$). Il démontre ensuite que sa solution convient encore pour $T < T_c$. Notre méthode, basée directement sur les équations de mouvement (2), a l'avantage d'être simple et de donner une interprétation physique directe des paramètres λ_j.

(2) Le caractère hermitique de (ζ) provient de ce qu'à tout vecteur $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ est associé un vecteur $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$. Dans ζ_{ij} (7 *b*) on somme d'abord sur tous les vecteurs $\mathbf{R}_j$ du sous-réseau *j*, voisins *équivalents* de $\mathbf{R}_i$, c'est-à-dire appartenant à une *même* valeur de $C_{R_i R_j}$. Ensuite on somme sur les divers voisinages (premiers, seconds, etc.) de $\mathbf{R}_i$ dans le sous-réseau *j*.

(3) L'auteur n'a pas étudié de modes « composés » (par opposition aux modes « fondamentaux »), c'est-à-dire résultant de la superposition de plusieurs modes $\mathbf{k}$ [*cf.* (6) et (9)].

(4) Dans les modes colinéaires, la solution la plus simple est $\mathbf{T}_j(\mathbf{k}) = \pm \exp(\pi i/4)$. Comme de toute façon un vecteur propre n'est défini qu'à une constante près, (6) doit admettre, pour les modes fondamentaux, des solutions de la forme $\exp i\varphi_j$ pour chaque composante du vecteur propre.

(5) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 85. [Dans cette Note, il y a une erreur numérique dans l'expression de l'énergie des spinelles; y remplacer J_{AA} et J_{BB} par $(1/2)\, J_{AA}$ et $(1/2)\, J_{BB}$ respectivement.]

MAGNÉTISME. — *Étude de la superposition du traînage de fluctuations thermiques et de la reptation.* Note (*) de M. **Jean-Claude Barbier**, présentée par M. Louis Néel.

Après description de n cycles de champ entre les limites zéro et H_A on peut déduire de la mesure des susceptibilités différentielles au point (J_A, H_A) l'importance relative du traînage et de la reptation pour différentes valeurs de H_A.

Quand après avoir désaimanté un échantillon ferromagnétique, on lui fait subir n applications successives d'un champ magnétique H_A séparées par $n - 1$ retours du champ à la valeur zéro, l'état d'aimantation (J_A, H_A) peut dépendre de la durée d'application de H_A à cause du traînage et du nombre de cycles décrits à cause de la reptation. Dans un Mémoire récent ([1]) L. Néel a fait l'étude théorique de l'action combinée de ces deux phénomènes : l'effet de chacun d'eux est équivalent à celui d'un champ aléatoire fictif : $h_t = S(Q + \log t)$ pour le traînage ([2]), ([3]) et $x_n h_r$ pour la reptation ([4]). Nous avons essayé de séparer expérimentalement la reptation du traînage et dans ce but nous avons mesuré les susceptibilités différentielles irréversibles après les trois traitements suivants :

Traitement 1. — Après désaimantation, application du champ magnétique H_A pendant une durée t_0.

Traitement 2. — Même traitement que précédemment, mais la durée t d'application de H_A est n fois supérieure à t_0.

Traitement 3. — Après désaimantation, n applications successives de H_A, chacune de durée t_0, séparées par $n - 1$ retours du champ à la valeur zéro. Le nombre n de cycles décrits est égal à t/t_0.

Après chacun de ces traitements, la mesure consiste en une détermination de l'accroissement irréversible ΔJ de l'aimantation dû à l'application d'un champ additionnel h_a pendant une durée t'. Nos mesures ont été effectuées par une méthode d'induction classique; t' représente alors une durée constante liée à la période du galvanomètre.

Après les traitements 1 et 2, seul le traînage modifie l'état d'aimantation (J_A, H_A) puisqu'on applique le champ une seule fois. Dans le traitement 3 la reptation peut également intervenir. Si h_a est nettement supérieur à h_t, dans les deux premières expériences on doit observer les variations d'aimantation :

$$\Delta J_1 = S_A h_a + SS_A \log \frac{t'}{t_0}, \tag{1}$$

$$\Delta J_2 = S_A h_a + SS_A \log \frac{t'}{t} = S_A h_a + SS_A \log \frac{t'}{t_0} - SS_A \log n, \tag{2}$$

puisque t est pris égal à nt_0.

Après le traitement 3, si l'on néglige l'effet de la reptation, on doit trouver

$$(3)\qquad \Delta J_3 = S_A h_a + SS_A \log\frac{t'}{t_0} - SS_{AB}\log n;$$

L. Néel a prévu, par contre, que lorsque le champ de reptation devient très grand par rapport au champ de traînage, il y a inhibition de celui-ci et le traitement 3 doit conduire à

$$(4)\qquad \Delta' J_3 = S_A h_a + SS_A \log\frac{t'}{t_0} - S_{AB} x_n h_r;$$

S_A et S_{AB} sont les susceptibilités différentielles définies par L. Néel. L'échantillon que nous avons étudié est un acier de champ coercitif $H_c = 9{,}8$ Oe. Nous avons choisi $t = 240$ s et $t_0 = 30$ s et nous avons effectué les trois traitements précédemment décrits pour différentes valeurs de H_A.

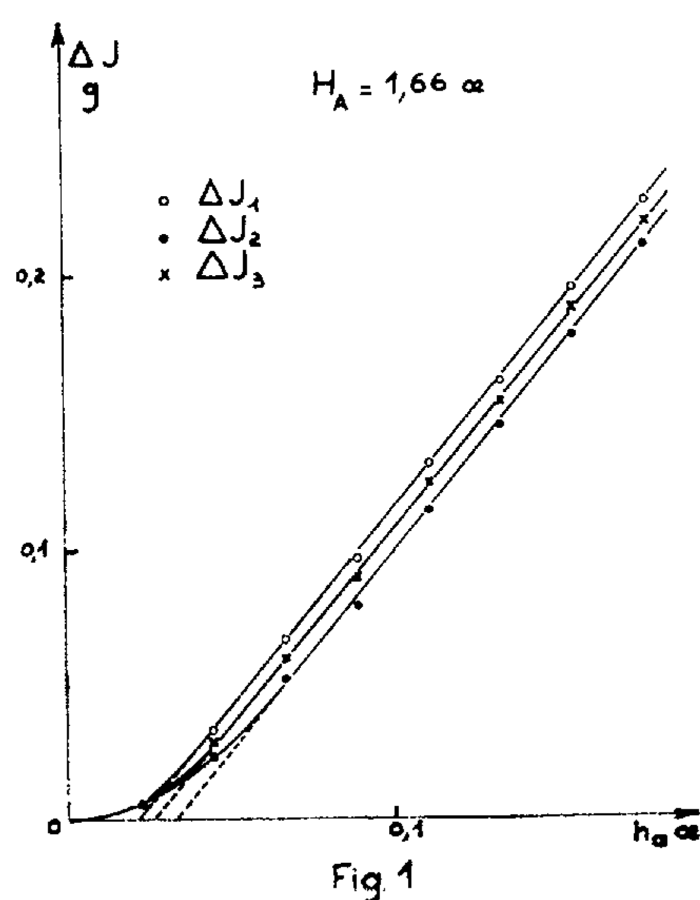


Fig. 1

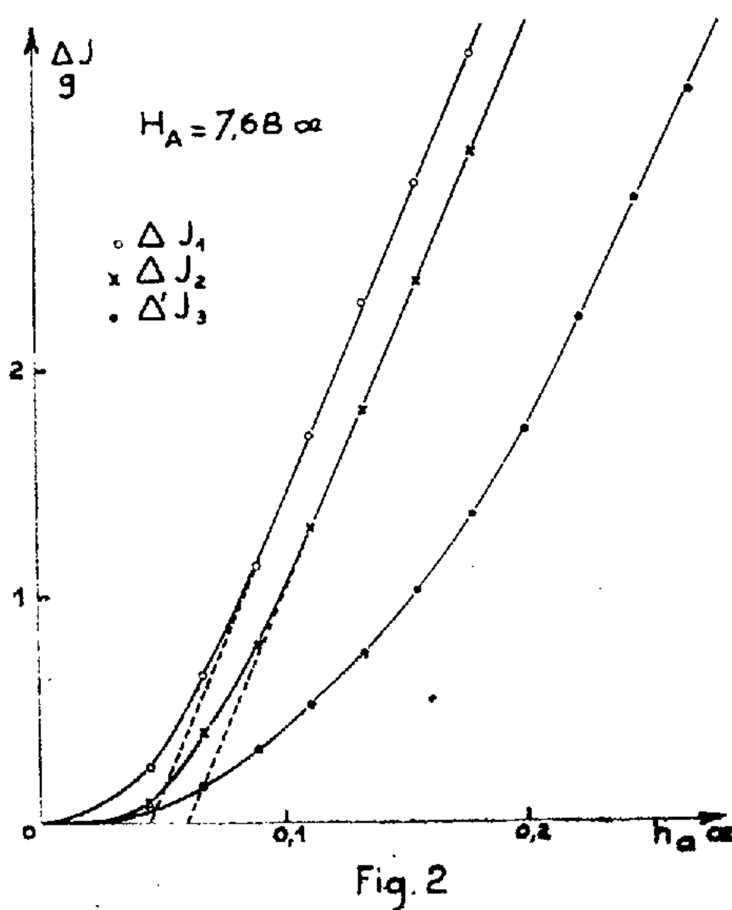


Fig. 2

Sur la figure 1 nous avons tracé les courbes $\Delta J_1(h_a)$, $\Delta J_2(h_a)$ et $\Delta J_3(h_a)$ pour $H_A = 1{,}66$ Oe, c'est-à-dire environ $H_c/6$. Chaque courbe présente une partie linéaire de pente S_A. La mesure de $\delta = \Delta J_1 - \Delta J_2$ permet de déterminer la constante de traînage S et par suite de calculer la translation $\delta' = \Delta J_3 - \Delta J_2$ ($\Delta J_3 > \Delta J_2$ car $S_A > S_{AB}$) *dans l'hypothèse où le traînage se manifeste seul*, par application de l'expression (3). La comparaison avec δ' déduit de l'expérience nous permet de conclure qu'effectivement seul le traînage a une action notable pour $H_A = 1/6\ H_c$.

Lorsque l'amplitude de H_A augmente, la reptation apparaît. Pour $H_A = 3{,}33$ Oe il y a compensation des effets du traînage et de la reptation en ce sens que $\Delta J_2(h_a)$ et $\Delta J_3(h_a)$ sont alors confondues.

Sur la figure 2 nous avons représenté les mêmes courbes pour $H_A \# 0{,}8\ H_c$.

Elles prouvent manifestement que l'effet du champ de reptation est très grand par rapport à ce que pourrait être l'effet de traînage dans les mêmes conditions. Elles ne permettent pas de conclure à l'absence totale de traînage car aucune expérience ne donne directement la vraie valeur de $x_n h_r$. Cependant on peut admettre que, pour un champ au moins égal à 0,8 H_c, de la mesure de la susceptibilité différentielle irréversible, on peut déduire le champ de reptation avec une bonne approximation en appliquant la formule (4).

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2676.
(2) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 49; 12, 1951, p. 339.
(3) J.-C. BARBIER, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 84.
(4) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2441.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Ordre directionnel induit par une tension dans l'alliage* Ni-Co *équiatomique*. Note (*) de M. **Robert Vergne**, présentée par M. Louis Néel.

L'étude de l'alliage Ni-Co équiatomique montre qu'un recuit sous tension crée une surstructure d'orientation. Ce fait est en désaccord avec la théorie de L. Néel qui prévoit que cet effet s'annule quand l'alliage suit la loi de Vegard.

L. Néel ([1]) a montré que l'énergie d'anisotropie induite par une tension appliquée à un monocristal d'un alliage binaire ferromagnétique s'annule quand l'alliage suit la loi de Vegard. Ce résultat reste encore valable dans le cas d'un polycristal ([2]), ([3]). C'est ce que nous nous proposons de vérifier.

Taylor ([4]) a montré que les alliages Ni-Co suivent pratiquement la loi de Vegard. Pour de tels alliages $D_0 \simeq 0$ entraîne $D_s \simeq 0$.

L. Néel donne, pour la constante L_0 des alliages Fe-Ni, 2.10^9 ergs.cm^{-3}. Un calcul analogue fait pour les alliages Ni-Co conduit à $1,19.10^8$ ergs.cm^{-3}. Cette valeur beaucoup plus faible nous a incité à déterminer expérimentalement l'ordre de grandeur de L_0. Pour cela, il fallait étudier la surstructure d'orientation obtenue par recuit sous champ magnétique. Une telle surstructure due à J_s est définie par L. Néel aux paragraphes 10 et 11 de ([1]) [éq. (45)].

Nous avons utilisé un fil de l'alliage Ni-Co équiatomique que nous avons recuit successivement sous champ axial et transversal. Nous avons mesuré chaque fois l'énergie nécessaire pour aimanter le fil suivant son axe et en avons déduit la différence d'énergie d'aimantation de l'échantillon causée par ces recuits. La méthode de mesure et la définition de l'énergie d'aimantation sont celles que nous avons utilisées en ([5]). On peut montrer que pour un fil polycristallin orienté au hasard ce terme n'est autre que l'énergie d'anisotropie induite par J_s; à condition de négliger l'anisotropie de forme de l'échantillon, ainsi que l'anisotropie due à la désaimantation. Pour vérifier ce dernier point, E. T. Ferguson a mesuré ([6]) sur un échantillon de même provenance, l'énergie d'anisotropie de surstructure par une méthode rigoureuse. Nous avons obtenu pour l'effet à saturation : une différence d'énergie d'aimantation de 8 066 ergs.cm^{-3} et une énergie d'anisotropie de surstructure de 8154 ergs.cm^{-3}.

Ces mesures comparées à celles de E. T. Fergusson ([7]) sur les alliages Fe-Ni montrent que L_0 est du même ordre de grandeur dans les deux cas alors que la théorie de L. Néel prévoyait pour les alliages Ni-Co une valeur beaucoup plus petite de L_0.

La température de Curie de l'échantillon étant élevée (860° C), il n'était pas possible de faire des recuits avec et sans tension au-dessus de 860° C de manière à avoir la seule partie mécanique de la surstructure. En effet, à ces températures, le phénomène s'établit très vite et la trempe n'est plus

assez rapide pour le figer; de plus le fluage devient très important. Dès lors il faut éliminer l'influence de l'aimantation spontanée qui elle aussi produit une surstructure; pour cela on lui impose au cours du recuit une direction fixe au moyen d'un fort champ magnétique. La direction longitudinale de J_s est la plus facile à réaliser expérimentalement; mais la grande énergie d'anisotropie uniaxiale qui en résulte fait que dans l'état désaimanté les vecteurs $\vec{J_s}$ tendent à être proches de l'axe du fil. La courbe d'aimantation mesurée est alors très raide et la variation d'énergie uniaxiale produite par la tension la déplace peu. Nous avons donc utilisé un champ transversal. L'énergie d'aimantation correspond alors à un passage des vecteurs $\vec{J}$ d'une direction de facile à une direction de difficile aimantation de l'anisotropie uniaxiale. Nous pouvons ainsi détecter de faibles variations de cette anisotropie dues à la tension pendant le recuit.

L'état de référence était défini comme suit : montée du four en température, palier de 6 h à $524 \pm 1^{\circ}$ C, trempe sous tension de 1 kg.mm^{-2} (R_T) ou sans tension (R_0), le tout sous champ magnétique saturant le fil transversalement. Dans les traitements notés T la tension est appliquée au début du palier de température.

Tous les recuits ont été faits à 524° C en atmosphère d'hydrogène pur; leur durée de 6 h a été choisie de manière à obtenir l'effet à l'équilibre [6]. Une étude préliminaire concernant l'état de référence R_T nous a montré qu'il était assez peu reproductible. Il est probable que la trempe sous tension en est la cause. En effet, entre l'instant où le fil est mis sous tension et celui où la trempe agit il peut s'établir dans les conditions les plus défavorables 10 à 15 % du phénomène [6]; d'autre part au cours de l'application de la tension on n'est jamais certain de ne pas faire subir un choc au fil. Ces raisons nous ont amené à utiliser l'état de référence R_0. Nous donnons dans le tableau I les résultats de deux séries de mesures, l'une à partir de R_T, l'autre à partir de R_0.

TABLEAU I.

N°	1.	2.	3.	1'.	2'.	3'.	4'.
Nature du recuit	R_T	T	R_T	R_T	R_0	T	R_0
Différence	–	$\Delta_{(3,2)}$	$\Delta_{(3,1)}$	$\Delta_{(4',3')}$	$\Delta_{(4',2')}$	–	$\Delta_{(2',1')}$
Valeur en ergs.cm^{-3}	–	375	267	302	61	–	–13,8

$\Delta_{(i,j)} = E_i - E_j$; E_i énergie d'aimantation de l'échantillon après le recuit n° 1.

Les valeurs de l'effet : $\Delta_{(3,2)}$ et $\Delta_{(4',3')}$ sont comparables, $\Delta_{(4',3')}$ étant la plus probable. $\Delta_{(3,1)}$ $\Delta_{(4',2')}$ sont attribuées au fluage. Une étude de l'effet en fonction de la tension est pratiquement impossible, en deça de 1 kg.mm^{-2} l'effet devient trop petit pour être mesurable avec quelque certitude, au delà le fluage est beaucoup trop important.

Ces résultats nous permettent de conclure qu'un recuit sous tension induit une énergie d'anisotropie même dans le cas où $D_0 \simeq 0$, ce qui est en désaccord avec la théorie de L. Néel qui prévoit $D_s = 0$ quand $D_0 = 0$. Il est à remarquer que l'effet est un peu plus grand que dans le cas des ferronickels et qu'il est de signe contraire : le recuit sous tension créé une direction de plus facile aimantation suivant l'axe du fil.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 225-239.
(2) F. Galissot et R. Vergne, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 703.
(3) F. Galissot et R. Vergne, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 674.
(4) A. Taylor, *J. Inst. Met.*, 77, 1950, p. 585-594.
(5) R. Vergne, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 254-257.
(6) E. T. Ferguson, Communication personnelle.
(7) E. T. Ferguson, *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 363.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur une généralisation de la méthode de Kron aux réseaux actifs.* Note (*) de MM. **Luis Castagnetto** et **Jean-Claude Matheau**, transmise par M. Léopold Escande.

La méthode proposée permet d'écrire directement la solution du réseau actif le plus général.

On désigne par ε la matrice d'incidence faisceaux-branches et par η la matrice d'incidence mailles-branches [1].

Les vecteurs différence de potentiel et intensité associés aux branches seront notés U et I. $\mathcal{U}$ est le vecteur différence de potentiel associé à l'arbre et $\mathcal{Y}$ le vecteur courant des mailles. Si Z désigne la matrice impédance des branches, E le vecteur force électromotrice des branches et J le vecteur injecteur total, on a

$$U + ZI = E + ZJ.$$

Dans le cas le plus général des réseaux actifs :

$$E = E_0 + e, \qquad J = J_0 + j,$$

où E_0, J_0 sont les grandeurs correspondantes au réseau rendu passif et e, j les forces électromotrices et les injecteurs dus au fait que le réseau n'est pas passif. On aura dans le cas général :

$$e = \alpha U + \beta I, \qquad j = \gamma U + \delta I.$$

Les matrices α, β, γ, δ s'écrivent directement par simple inspection du réseau.

Il s'ensuit

$$U + ZI = E_0 + \alpha U + \beta I + Z(J_0 + \gamma U + \delta I),$$

d'où

$$(1 - \alpha - Z\gamma)\tilde{\varepsilon}\,\mathcal{U} + [Z(1 - \delta) - \beta]\,\tilde{\eta}\,\mathcal{Y} = E_0 + ZJ_0$$

et où $\tilde{\varepsilon}$ désigne la transposée de ε, et 1 la matrice unité (b, b).

La première parenthèse étant supposée inversible, il vient

$$\mathcal{W}\mathcal{Y} = \mathcal{E}$$

avec

$$\mathcal{W} = \eta[1 - \alpha - Z\gamma]^{-1}[Z(1 - \delta) - \beta]\,\tilde{\eta},$$
$$\mathcal{E} = \eta[1 - \alpha - Z\gamma]^{-1}(E_0 + ZJ_0);$$

d'où

$$I = \tilde{\eta}\{\eta[1 - \alpha - Z\gamma]^{-1}[Z(1 - \delta) - \beta]\,\tilde{\eta}\}^{-1}\eta[1 - \alpha - Z\gamma]^{-1}(E_0 + ZJ_0),$$

formule qui donne l'inconnue I en fonction des données E_0 et J_0. En pratique on peut se limiter au cas :

$$e = \alpha U$$

ou au cas :

$$j = \delta \mathrm{I}.$$

Alors

$$\mathfrak{Z} = \eta(1-\alpha)^{-1} Z \tilde{\eta},$$
$$\mathcal{E} = \eta(1-\alpha)^{-1} E_0,$$
$$I = \tilde{\eta} \{ \eta(1-\alpha)^{-1} Z \tilde{\eta} \}^{-1} \eta(1-\alpha)^{-1} E_0.$$

De la même manière on trouve

$$A \mathfrak{U} = H,$$

avec

$$A = \varepsilon[Z(1-\delta) - \beta]^{-1}[1 - \alpha - Z\gamma]\tilde{\varepsilon},$$
$$H = \varepsilon[Z(1-\delta) - \beta]^{-1}(E_0 + ZJ_0),$$
$$U = \tilde{\varepsilon} \{ \varepsilon[Z(1-\delta) - \beta]^{-1}[1 - \alpha - Z\gamma]\tilde{\varepsilon} \}^{-1} \varepsilon[Z(1-\delta) - \beta]^{-1}(E_0 + ZJ_0)$$

qui se simplifie comme la précédente.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) BAYARD, *Théorie des réseaux de Kirchhoff*.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Chaîne de régulation pour un alternateur.* Note (*) de MM. **Jean Coulon** et **Michel Serayssol**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs étudient un dispositif de régulation de tension d'un alternateur, dispositif qui utilise un amplificateur magnétique, élément statique, qui joue le rôle de détecteur, préamplificateur, et d'une amplidyne, amplificatrice dynamique de puissance.

Dans deux Notes antérieures [1], l'un d'entre nous avait signalé l'utilisation possible de transformateurs à trois enroulements pour diverses applications. Dans la dernière de ces Notes, on donnait le principe d'un amplificateur utilisant trois transformateurs à trois enroulements, comparant une tension inconnue à une tension de référence et permettant éventuellement d'imposer à la tension inconnue une valeur déterminée pour que l'écart entre les deux tensions se maintienne à toute valeur déterminée à l'avance.

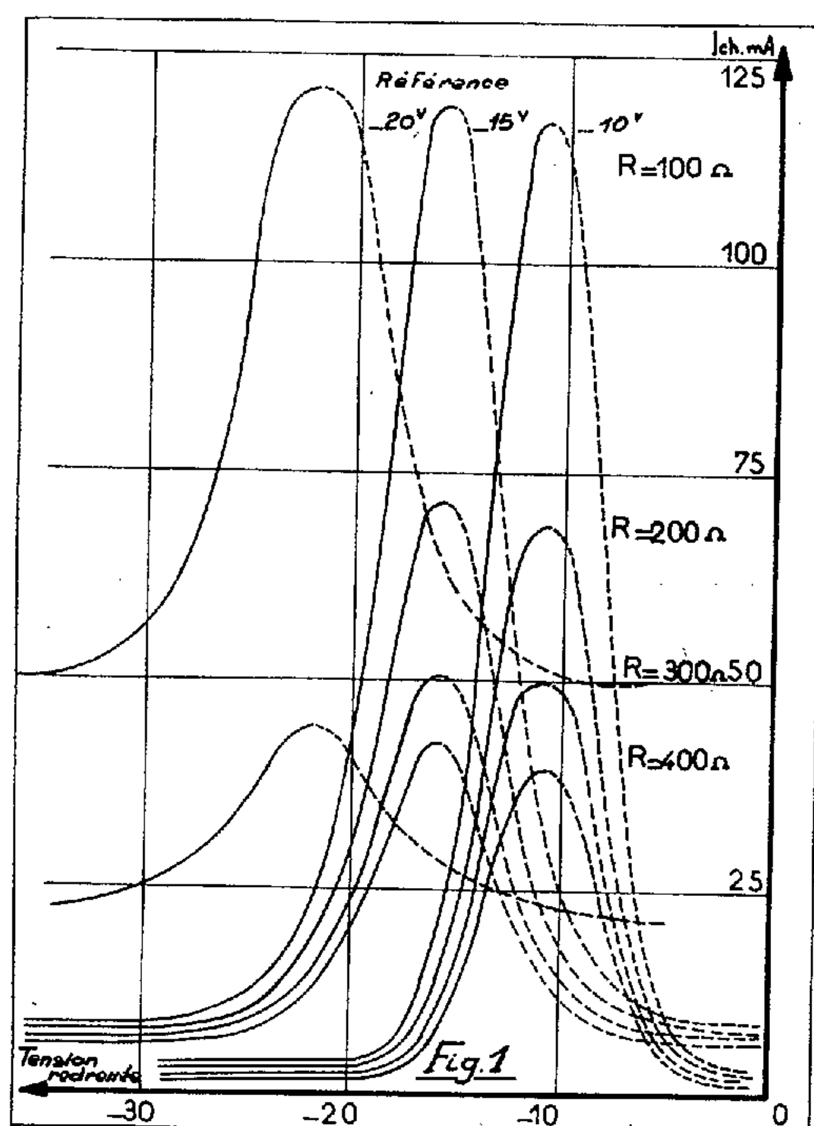


Fig. 1

Dans une première série d'expériences, nous avons essayé d'intercaler l'amplificateur dans une chaîne de régulation de tension d'un alternateur. Nous avons, dans ce but, envisagé d'utiliser l'une des parties à front raide de la courbe donnant la puissance de sortie en fonction de la tension inconnue opposée à la tension de référence. En effet l'aspect des courbes de la figure 1, tracées pour diverses valeurs de la tension de référence,

montre qu'on peut modifier la puissance disponible à la sortie de l'amplificateur en fonction de l'écart des tensions, soit dans un sens, soit dans l'autre suivant qu'on situe le point de fonctionnement à gauche ou à droite du maximum.

D'autre part, le réseau des courbes présenté, de part et d'autre des

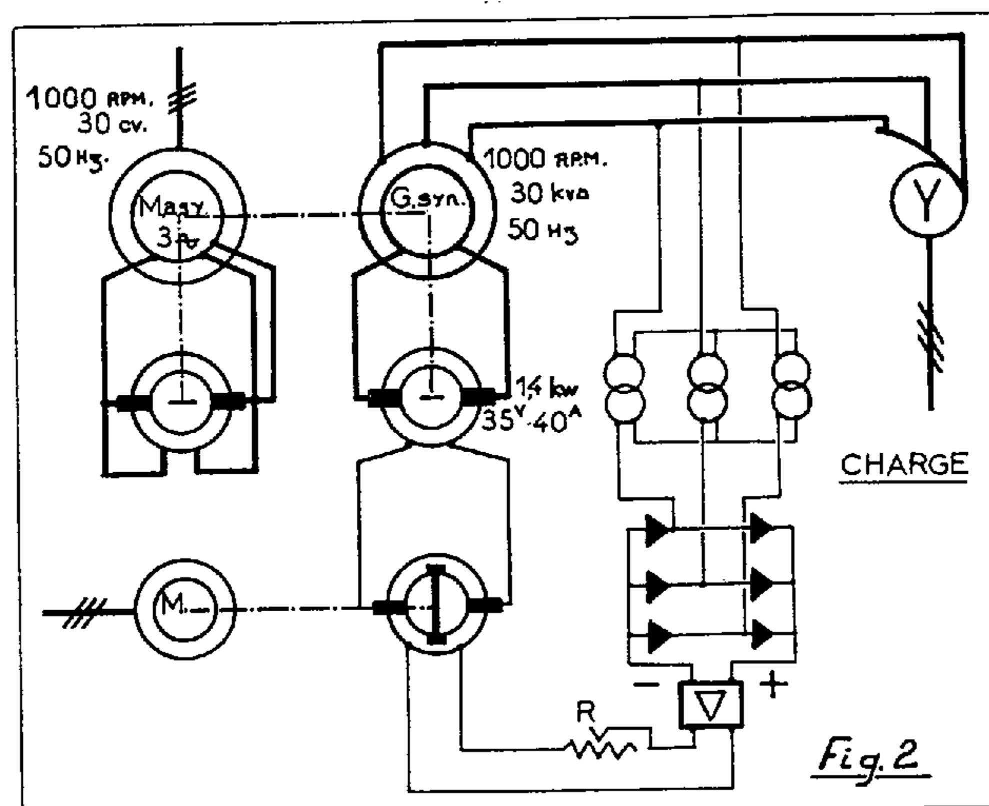


Fig. 2.

maximums, des portions quasi linéaires, dont la pente dépend de la valeur de la tension de référence.

En choisissant donc convenablement un point de fonctionnement au milieu de la portion quasi linéaire, on peut obtenir une variation de la

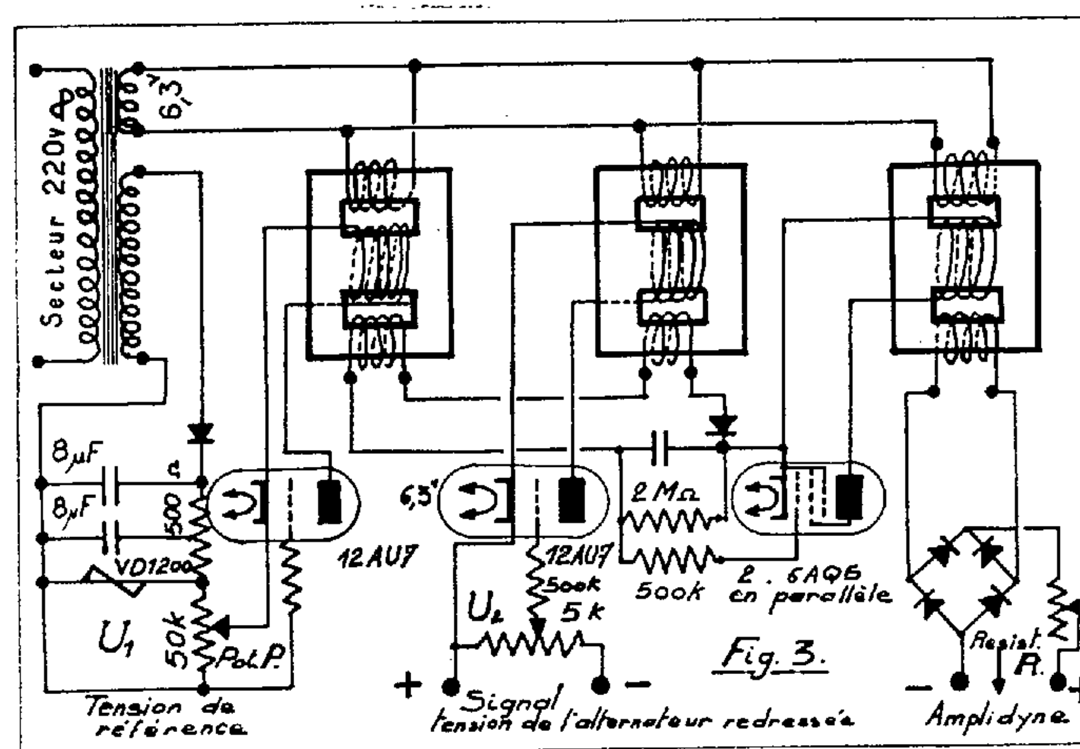


Fig. 3.

puissance de sortie fonction linéaire de l'écart des tensions, la rapidité de réponse étant définie par la pente de la portion linéaire.

Nous avons réalisé le montage suivant :

L'alternateur triphasé étant entraîné par une machine synchrone (*fig.* 2) afin de maintenir sa fréquence constante, nous avons prélevé une fraction de la tension de sortie de l'alternateur (prise sur une phase), l'avons

redressée et appliquée à l'entrée de l'amplificateur qui comportait (*fig.* 3) une tension de référence interne, tension d'ailleurs réglable à l'aide du potentiomètre P. L'étage de sortie de l'amplificateur fournit, par l'intermédiaire d'une résistance réglable R, le courant d'excitation d'une génératrice amplidyne, elle-même utilisée comme excitatrice principale de l'excitatrice de l'alternateur.

L'ensemble redresseur, amplificateur, amplidyne et excitatrice forme la boucle de régulation de l'alternateur.

L'expérience a montré que la bouche de régulation permet de choisir, en agissant sur le potentiomètre P, un point de fonctionnement convenable pour lequel la régulation en tension est supérieure à 1 %, sans phénomènes transitoires prohibitifs dans les cas suivants :

1° Passage de 0 à 3/4 charge à $\cos \varphi = 1$.

2° Passage de 0 à 3/4 charge, la charge n'étant plus constituée par des résistances, mais par des moteurs asynchrones fonctionnant avec des facteurs de puissance absolument quelconques,

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1298.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1992.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Mesure du courant actif et de la puissance aux faibles valeurs du facteur de puissance.* Note (*) de M. **Guy Séguier**, transmise par M. Louis Néel.

La tension alternative u rend conductrices, pendant une de ses alternances, les deux diodes d'un pont. La tension due au passage du courant i dans un shunt est alors appliquée à un appareil magnétoélectrique qui mesure la composante de i en phase avec u. Le montage, sensible et précis, est intéressant également pour la mesure de la puissance lorsque le facteur de puissance est faible.

Principe. — Les diodes identiques D_1 et D_2 (*fig.* 1) supposées parfaites (résistance nulle ou infinie) alimentées chacune par la tension u à travers une résistance R, sont conductrices pendant l'alternance positive de cette tension. Du fait de cette conduction, la chute de tension Si, due au passage du courant i dans le shunt non inductif de très faible résistance S, est appliquée aux bornes de la diagonale BD de résistance ρ. La valeur moyenne i'_0 du courant i' indiquée par l'appareil magnétoélectrique A est égale à $(\sqrt{2}/\pi)$ (S/ρ) I cos φ(φ déphasage de i sur u).

Relations quantitatives. — On tient compte du fait que les diodes présentent une résistance directe fonction du courant qui les traverse, leur seuil est négligé.

Expression du courant i' et des tensions aux bornes de la diode D_1 de résistance interne r et de la diode D_2 de résistance r' :

$$(1)\qquad i'=\frac{u\mathrm{R}\left(\dfrac{1}{\mathrm{R}+r}-\dfrac{1}{\mathrm{R}+r'+\mathrm{S}}\right)+\mathrm{S}i\left(1-\dfrac{r'+\mathrm{S}}{\mathrm{R}+r'+\mathrm{S}}\right)}{\rho+\dfrac{\mathrm{R}r}{\mathrm{R}+r}+\dfrac{\mathrm{R}(r'+\mathrm{S})}{\mathrm{R}+r'+\mathrm{S}}},$$

$$(2)\qquad v_\mathrm{B}-v_\mathrm{C}=\frac{r}{\mathrm{R}+r}(u+\mathrm{R}i'),$$

$$(3)\qquad v_\mathrm{D}-v_\mathrm{E}=\frac{r'}{\mathrm{R}+r'+\mathrm{S}}(u-\mathrm{R}i'-\mathrm{S}i).$$

Pendant la conduction simultanée des deux diodes, si r, r' et S sont faibles devant R et ρ,

$$(4)\qquad i'\simeq\frac{\rho}{\mathrm{S}i},$$

$$(5)\qquad v_\mathrm{B}-v_\mathrm{C}\simeq r\left(\frac{u}{\mathrm{R}}+\frac{\mathrm{S}i}{\rho}\right)\simeq\frac{r}{\mathrm{R}}\left(v+\mathrm{S}i\frac{\rho+2\mathrm{R}}{2\rho}\right),$$

$$(6)\qquad v_\mathrm{D}-v_\mathrm{E}\simeq r'\left(\frac{u}{\mathrm{R}}-\mathrm{S}i\frac{\mathrm{R}+\rho}{\mathrm{R}\rho}\right)\simeq\frac{r'}{\mathrm{R}}\left(v-\mathrm{S}i\frac{\rho+2\mathrm{R}}{2\rho}\right),$$

en désignant par v la différence de potentiel entre le point A et le point milieu fictif F du shunt,

$$(7)\qquad v\simeq u-\frac{\mathrm{S}i}{2}.$$

Pendant le blocage simultané,

(8) $$i' = 0,$$

(9) $$v_B - v_C = u = v + \frac{Si}{2},$$

(10) $$v_D - v_E = u - Si = v - \frac{Si}{2}.$$

Les relations (5) et (6), (9) et (10) donnent respectivement les conditions de débit et de blocage simultané :

(11) $$v > \frac{\rho + 2R}{2\rho} |Si|, \qquad v < -\left|\frac{Si}{2}\right|.$$

Le passage de l'un à l'autre des régimes n'est pas instantané. A chaque période, il existe deux brefs intervalles de transition pendant lesquels une seule diode est conductrice.

L'application des relations précédentes au cas où u et i sont sinusoïdaux montre que i'_0 est proportionnel à $I_v \cos \varphi_v$,

I_v, courant dans S pendant l'alternance positive de V; φ_v, déphasage de I_v par rapport à V.

Erreurs dues à la nature du montage. — Si les diodes sont supposées parfaites (r et r' nuls ou infinis) les intervalles de transition n'altèrent pas la constance du rapport $i'_0/(I_v \cos \varphi_v)$. Celui-ci est égal à $(\sqrt{2}/\pi)$ (S/ρ) à moins de 1/1000e près tant que $(SI/V)[(\rho + 2R)/2\rho]$ est inférieur à 0,01.

La résistance des diodes n'altère pas, à tension V donnée, la constance de $i'_0/(I_v \cos \varphi_v)$ mais ce rapport est différent de $(\sqrt{2}/\pi)$ (S/ρ) et dépend de V ([1]).

L'emploi de diodes au silicium donne à $i'_0/(I_v \cos \varphi_v)$ sa valeur théorique et le rend largement indépendant de la tension ([2]).

Erreurs dues à la réalisation du montage. — C'est donc, en fait, les imperfections de réalisation qui limitent la précision de la mesure.

La plus gênante est la réactance du microampèremètre, elle introduit une erreur relative

$$-\frac{1}{2}\frac{\tau\omega}{1+\tau^2\omega^2}(\tau\omega+\operatorname{tg}\varphi_\rho)\left(1-\frac{\rho}{\rho+2R}\right),$$

avec τ, constante de temps de la diagonale BD; ω, pulsation de la tension U.

Réalisation. — Un montage portatif permet la mesure du courant actif. Intensité nominale 5 A, U compris entre 240 et 60 V, 50 Hz. Quatre sensibilités $I\cos\varphi = 5$, 2,5, 1 et 0,5 A. Tant que le facteur de puissance est supérieur à 0,15, la classe de précision est de 1,5 %. C'est la réactance du microampèremètre à pivots utilisé qui fixe la valeur minimale de $\cos\varphi$.

Les corrections donnant, à partir de $I_\rho\cos\varphi_\rho$, le courant actif du récepteur sont simples et le plus souvent négligeables.

Mesure de la puissance. — De $I_\rho\cos\varphi_\rho$ et de U, on peut déduire la puissance absorbée par le récepteur, soit

$$VI_\rho\cos\varphi_\rho-\frac{SI^2}{2}-\frac{V}{R},\qquad \text{avec}\quad V\simeq U-\frac{S}{2}I_\rho\cos\varphi_\rho.$$

La mesure est sensible et précise, même pour un facteur de puissance faible, si l'on mesure i''_0 avec un galvanomètre de faible réactance.

Nous avons mesuré, ainsi les pertes d'un condensateur industriel (0,5 kVar, 220 V, 50 Hz, $\cos\varphi$ voisin de 0,005) avec une précision de 2 %.

Les résultats concordent avec ceux donnés par les méthodes usuelles (wattmètre à tête de torsion, pont de Schering) qui nécessitent des appareils plus complexes ([3]).

(*) Séance du 19 décembre 1960.

([1]) Si les diodes ont un seuil de tension, la constance du rapport, à V constant, n'est pas altérée.

([2]) Exemple : $R = \rho = 10\,000\,\Omega$, $S = 0,4\,\Omega$, $I \leq 5$ A. Diodes au silicium (Thomson-Houston n° 13 J 2). $i'_0/(I_\rho\cos\varphi_\rho)$ est compris entre $0,996\,(\sqrt{2}/\pi)\,(S/\rho)$ et $(\sqrt{2}/\pi)\,(S/\rho)$, tant que V est compris entre 110 et 220 V.

([3]) Nos mesures ont été confirmées par le Laboratoire Central des Industries électriques.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude du pompage optique dans le formalisme de la matrice densité.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat** et **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Des équations sont obtenues qui décrivent l'effet du cycle de pompage optique sur l'évolution de la matrice densité dans l'état fondamental.

L'évolution d'un ensemble d'atomes possédant une structure Zeeman dans l'état fondamental et éclairés par une source lumineuse émettant la raie de résonance convenablement polarisée a été étudiée ([1]).

La description complète de cet ensemble d'atomes dans l'état fondamental nécessite l'emploi d'une matrice densité, les éléments diagonaux de cette matrice représentant les populations des différents sous-niveaux Zeeman, les éléments non diagonaux la « cohérence » existant entre les différents couples de sous-niveaux ([2]). Nous étudions ici plus particulièrement l'effet du « cycle de pompage optique » sur la cohérence dans l'état fondamental.

Les notations sont les mêmes que dans la référence ([3]) μ, ω_f ou m, ω_0 désignent les sous-niveaux et les effets Zeeman dans l'état fondamental ou excité; k_0, Γ, ΔE, l'énergie, la largeur naturelle et la self-énergie du niveau excité. Les photons sont décrits par leur vecteur d'onde $\vec{k}$ et leur polarisation $\vec{e}_\lambda$. Le calcul est fait pour la transition $6\,{}^1S_0 - 6^3P_1$ des isotopes impairs du mercure. La généralisation au cas d'autres transitions dipolaires électriques est immédiate. Le couplage entre le rayonnement et l'atome est décrit par les éléments de matrice

$$(1)\quad \begin{cases} \langle \mu \vec{k} \lambda \,|\, \mathcal{H}_I \,|\, m \rangle = A_k\, e^{-i\vec{k}.\vec{R}} \langle \mu \,|\, \vec{e}_\lambda . \vec{D} \,|\, m \rangle, \\ \langle \mu \,|\, \vec{e}_\lambda . \vec{D} \,|\, m \rangle = C_{J1}(F, m;\, m-\mu, \mu) \langle \mu = 0 \,|\, \vec{e}_\lambda . \vec{D} \,|\, m_J = m - \mu \rangle_{I=0}, \end{cases}$$

$\vec{D}$ est l'opérateur moment dipolaire électrique. A_k dépend des fonctions d'ondes radiales de l'atome et est proportionnel à $1/\sqrt{k}$. $\vec{R}$ est le vecteur position de l'atome. $C_{J1}(F, m;\, m - \mu, \mu)$ un cofficient de Clebsch-Gordon.

Le faisceau excitateur est décrit par un ensemble de N photons $\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_i, \ldots, \vec{k}_N$ (N très grand) ayant tous la même direction de propagation et la même polarisation $\vec{e}_{\lambda_0}$. La répartition en fréquence de ces N photons correspond au profil $u(k)$ de la raie excitatrice dont on suppose la largeur Δ grande devant ω_f, ω_0, Γ.

Les états de base du système sont de trois sortes; les états $|\mu\rangle$ correspondant à l'atome dans le sous-niveau μ en présence des N photons; les états $|m; -\vec{k}_i\rangle$ correspondant à l'absorption du photon $\vec{k}_i$; les états

$|\mu; -\vec{k}_i; \vec{k}, \lambda\rangle$ correspondant au retour à l'état fondamental avec émission du photon $\vec{k}$, $\vec{e}_\lambda$.

En développant le vecteur d'état du système suivant ces états de base et en passant en représentation d'interaction, on obtient les équations d'évolution suivantes qui décrivent les différentes étapes du cycle de pompage

$$(2\,a)\qquad i\dot{b}_\mu = \sum_{m,\vec{k}_i} \langle \mu \vec{k}_i \lambda_0 | \mathcal{H}'_I | m \rangle b_{m-\vec{k}_i},$$

$$(2\,b)\qquad i\dot{b}_{m-\vec{k}_i} = \sum_{\mu'} \langle m | \mathcal{H}'_I | \mu' \vec{k}_i \lambda_0 \rangle b_{\mu'} + \sum_{\mu'', \vec{k}, \lambda} \langle m | \mathcal{H}'_I | \mu'' \vec{k} \lambda \rangle b_{\mu''-\vec{k}_i \vec{k} \lambda},$$

$$(2\,c)\qquad i\dot{b}_{\mu''-\vec{k}_i \vec{k}\lambda} = \sum_{m'} \langle \mu'' \vec{k} \lambda | \mathcal{H}'_I | m' \rangle b_{m'-\vec{k}_i},$$

$$(2\,b,\ bis)\qquad i\dot{b}_{m-\vec{k}_i} = \sum_{\mu'} \langle m | \mathcal{H}'_I | \mu' \vec{k}_i \lambda_0 \rangle b_{\mu'} - i\left(\frac{\Gamma}{2} + i\,\Delta E\right) b_{m-\vec{k}_i}.$$

Suivant une méthode classique en électrodynamique quantique ([4]), l'équation (2 *b*, *bis*) est obtenue en éliminant $b_{\mu''-\vec{k}_i\vec{k}\lambda}$ entre (2 *b*) et (2 *c*).

Si, appliquant la même méthode, on élimine $b_{m-\vec{k}_i}$ entre (2 *a*) et (2 *b*, *bis*) on montre que, sous l'influence de l'excitation optique, l'état fondamental acquiert une largeur naturelle $1/T_p$ et une self énergie $\Delta E'$ données par l'expression

$$(3)\qquad \frac{1}{2\,T_p} + i\,\Delta E' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u(k)\,|A_k|^2\,dk}{\dfrac{\Gamma}{2} - i(k-k_0)}.$$

En termes de matrice densité, le processus d'excitation est décrit par

$$(4)\qquad \begin{cases} \dfrac{d\rho_{\mu\mu'}}{dt} = -\left(\dfrac{1}{2\,T_p} + i\,\Delta E'\right) \displaystyle\sum_{\mu''} A_{\mu\mu''}\,\rho_{\mu''\mu'}\,e^{i(\mu-\mu'')\omega_f t} \\ \qquad\qquad -\left(\dfrac{1}{2\,T_p} - i\,\Delta E'\right) \displaystyle\sum_{\mu''} A_{\mu''\mu'}\,\rho_{\mu\mu''}\,e^{i(\mu''-\mu')\omega_f t}, \\ A_{\mu\mu'} = \displaystyle\sum_m \langle \mu | \vec{e}_{\lambda_0}.\vec{D} | m \rangle \langle m | \vec{e}_{\lambda_0}.\vec{D} | \mu' \rangle. \end{cases}$$

Pour décrire le processus de retombée, on exprime $b_{\mu''-\vec{k}_i\vec{k}\lambda}$ à partir des b_μ en éliminant $b_{m-\vec{k}_i}$ entre les équations (2). Puis on somme sur $\vec{k}_i$, $\vec{k}$, λ. Si la condition $\Gamma T_p \gg 1$ est réalisée, on montre que le processus de retombée peut être décrit par les équations

$$(5)\qquad \begin{cases} \dfrac{d\rho_{\mu\mu'}}{dt} = \dfrac{1}{T_p} \displaystyle\sum_{\mu''\mu'''} A^{\mu\mu'}_{\mu''\mu'''}\,\rho_{\mu''\mu'''}\,e^{i[(\mu-\mu')-(\mu''-\mu''')]\omega_f t}, \\ A^{\mu\mu'}_{\mu''\mu'''} = \displaystyle\sum_{\substack{m,m' \text{ tels que} \\ m-m'=\mu-\mu'}} \frac{\left\{\begin{array}{c}\Gamma \langle m | \vec{e}_{\lambda_0}.\vec{D} | \mu'' \rangle \langle \mu''' | \vec{e}_{\lambda_0}.\vec{D} | m' \rangle \\ \times C_{1I}(F, m; m-\mu, \mu)\, C_{1I}(F, m'; m'-\mu', \mu')\end{array}\right\}}{\Gamma + i\,](\mu-\mu')\,\omega_0 - (\mu''-\mu''')\,\omega_f]}. \end{cases}$$

Pour avoir l'évolution globale dans l'état fondamental, il faut ajouter les vitesses de variation dues aux processus d'excitation et de retombée (4) et (5).

On obtient ainsi un système d'équations différentielles linéaires par rapport aux variables $\rho_{\mu\mu'}$. Les coefficients de ces variables sont des constantes d'ordre de grandeur $1/T_p$ multipliées par des exponentielles oscillant à des fréquences 0, ω_f, $2\omega_f$, ... On montre que si $\omega_f T_p \gg 1$, l'effet des termes oscillants est négligeable devant celui des termes séculaires. Les équations peuvent prendre alors la forme beaucoup plus simple

$$(6)\quad \frac{d\rho_{\mu\mu'}}{dt} = -\left[\frac{1}{2T_p}(A_{\mu\mu}+A_{\mu'\mu'}) + i\Delta E'(A_{\mu\mu}-A_{\mu'\mu'})\right]\rho_{\mu\mu'} + \frac{1}{T_p}\sum_{\substack{\mu''\mu'''\text{ tels que}\\ \mu''-\mu'''=\mu-\mu'}} A^{\mu\mu'}_{\mu''\mu'''}\rho_{\mu''\mu'''}.$$

Les calculs précédents se généralisent au cas où, à l'action de l'excitation lumineuse, se superpose celle d'un champ de radiofréquence dont l'hamiltonien s'écrit dans le référentiel tournant

$$(7)\qquad \mathcal{H} = (\omega_f - \omega)\,I_z + \gamma H_1 I_x.$$

Les équations (6) restent valables à condition : *a.* d'y remplacer ω_f par la pulsation ω du champ de radiofréquence; *b.* de considérer $\rho_{\mu\mu'}$ comme la matrice densité dans le référentiel tournant et non plus en représentation d'interaction; *c.* de supposer $\omega_f/\gamma H_1 \gg 1$; *d.* d'ajouter enfin au second membre de (6) le terme $-i\,[\mathcal{H}, \rho]_{\mu\mu'}$ représentant l'action du champ de radiofréquence.

Les conséquences physiques des équations d'évolution (6) sont étudiées dans une prochaine publication. Un exposé plus détaillé des calculs précédents sera publié au *Journal de Physique*.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) A. KASTLER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 460; J. BROSSEL, *Quantum Electronics* (édité par Ch. H. Townes. Columbia University Press), p. 82.

(2) C. COHEN-TANNOUDJI, *Suppl. Nuovo Cimento*, 1960 (sous presse).

(3) J.-P. BARRAT, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 541, 633 et 657.

(4) W. HEITLER, *The quantum theory of radiation*, 3e éd.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Excitations multipolaires collectives dans quelques noyaux impairs par diffusion α inélastique.* Note (*) de MM. **Jean Saudinos, René Beurtey, Philippe Catillon, Robert Chaminade,** Mlle **Monique Crut,** Mme **Henriette Faraggi,** MM. **André Papineau** et **Jacques Thirion,** présentée par M. Francis Perrin.

L'étude des diffusions inélastiques (α, α') par ^{63}Cu, ^{65}Cu, ^{57}Fe, montre l'existence de deux familles de multiplets. On peut les interpréter comme étant dues au couplage du nucléon célibataire aux vibrations collectives quadrupolaires et octupolaires du cœur pair-pair correspondant.

Principe. — On sait (1) que la diffusion inélastique « anormale » des particules α par les noyaux pairs-pairs a été interprétée comme étant due à l'excitation préférentielle de vibrations collectives multipolaires. Pour un noyau impair de spin J le couplage du nucléon célibataire aux vibrations

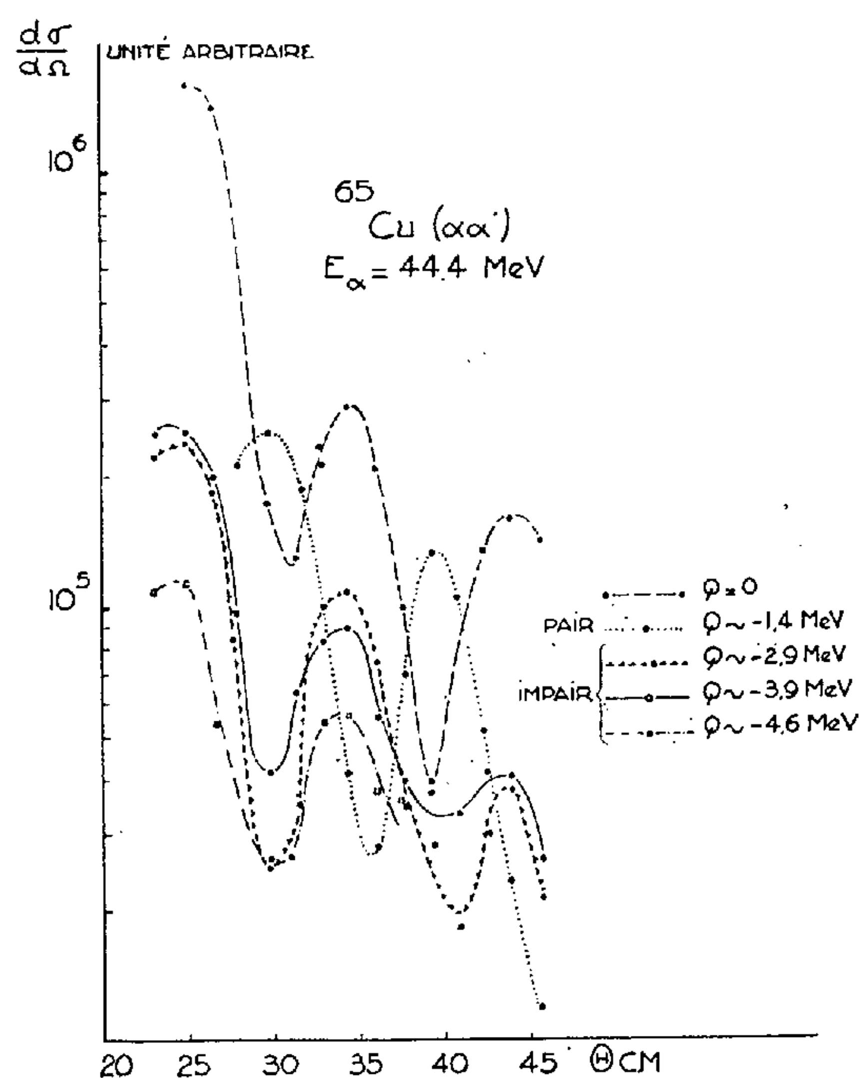


Fig. 1

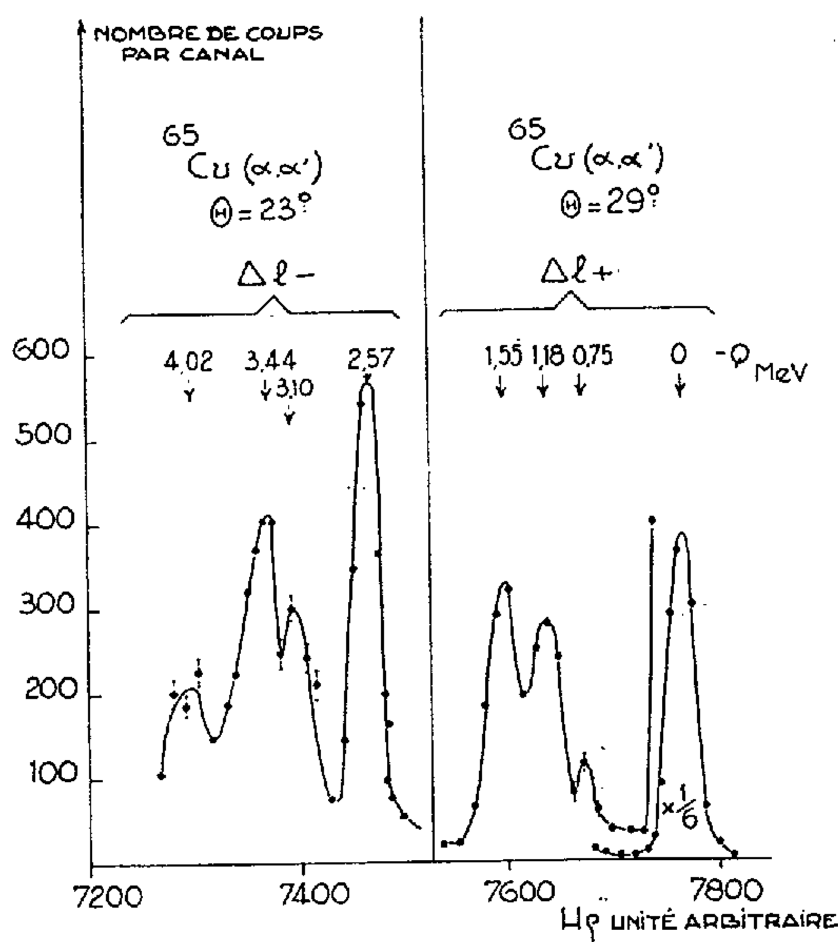


Fig. 2 *a*.

collectives d'ordre L du cœur pair-pair peut donner lieu, pour la même réaction, à l'excitation de (2J + 1) niveaux pour chaque valeur de L (J < L), dont les énergies seraient groupées autour de l'énergie de vibration correspondante du cœur. Nous avons cherché à observer ces multiplets dans le cas de ^{63}Cu et ^{65}Cu ($J = 3/2^-$) et de ^{57}Fe ($J = 1/2^-$).

Expériences. — 1° Dans le cas de ^{65}Cu, une série d'expériences a utilisé le dispositif précédemment décrit (3), permettant une résolution finale en énergie de l'ordre de 1,5 %. On observe, outre le pic correspondant à la

diffusion élastique, l'excitation préférentielle de quatre groupes à 1,4, 2,9, 3,9 et 4,6 MeV. Les distributions angulaires de particules correspondant à ces groupes (*fig.* 1) présentent l'allure diffractionnelle et les relations de phase déjà observées pour les réactions (α, α'). Dans le cadre de la théorie de Blair [1], le groupe à 1,4 MeV (distribution angulaire en opposition de phase avec celle de la diffusion élastique) correspond à une transition ΔL pair (ΔL^+), les trois autres groupes (en phase) à des transitions ΔL impair (ΔL^-). Le groupe (ΔL^+) peut être comparé au niveau 2^+ de ^{64}Ni (Q = — 1,34 MeV), les trois autres groupes (ΔL^-) se rapprochent du niveau 3^- (Q = — 3,84 MeV) [4].

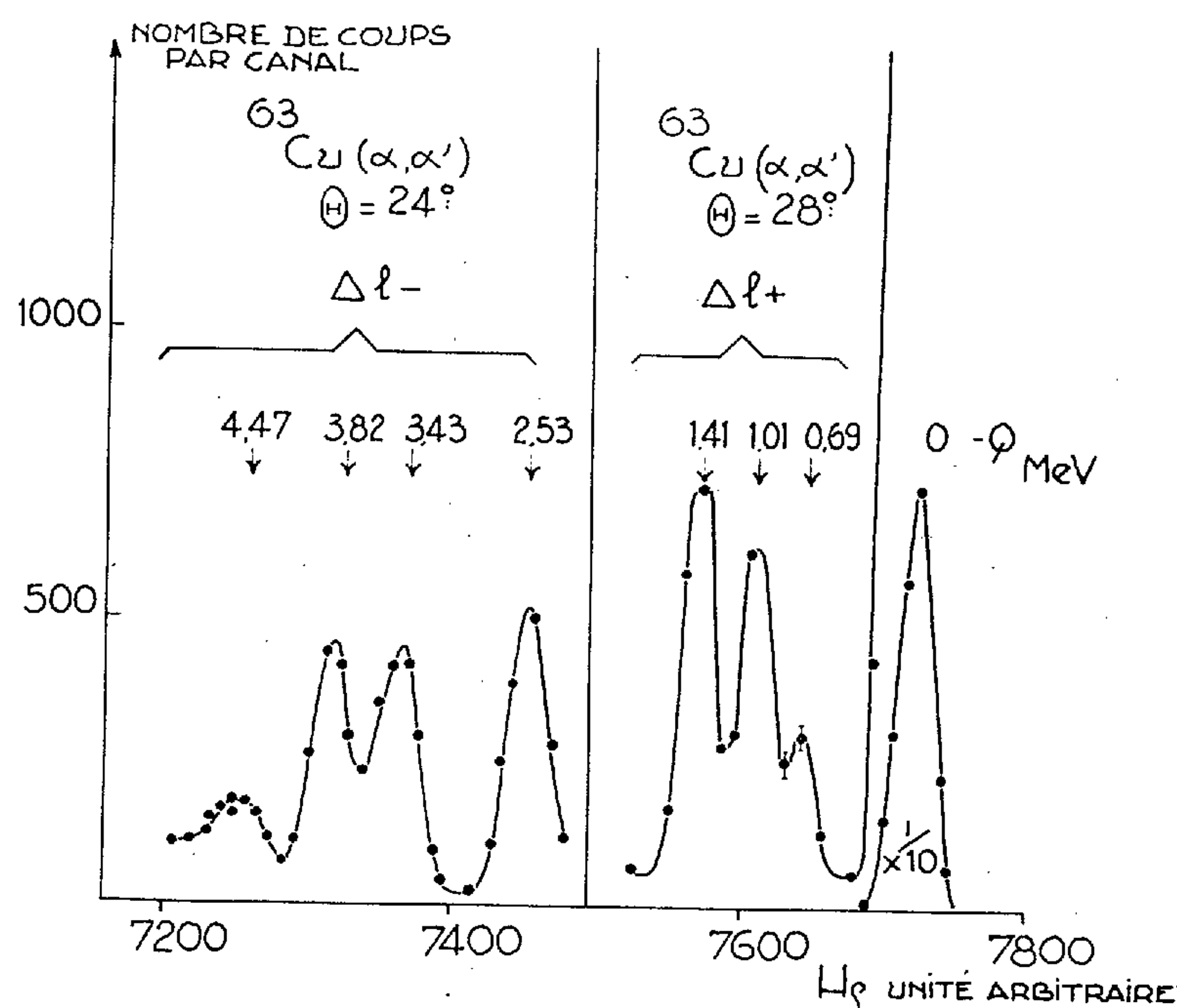


Fig. 2 *b*.

2° L'utilisation d'un aimant pour l'analyse en énergie des particules diffusées [5], nous a permis de porter la résolution en énergie à 0,6 %. Les énergies sont en accord avec celles observées par Cohen et Lassen [6]. Les spectres alors obtenus (*fig.* 2 *a*) montrent effectivement que le niveau Q = —3,9 MeV se dédouble, ce qui porte à quatre l'ensemble des niveaux de ΔL impair, centrés autour du niveau 3^- de ^{64}Ni.

Le groupe à 1,4 MeV se résout en trois groupes d'énergie 0,75, 1,18 et 1,55 MeV. Ce triplet n'est pas incompatible avec un quadruplet, le pic à 1,55 MeV représentant deux niveaux voisins, en accord avec les niveaux observés en radioactivité [2]. Des mesures faites à différents angles nous ont permis de contrôler que chacun des membres du multiplet suit fidèlement la distribution angulaire de l'ensemble, obtenue dans l'expérience précédente.

3° Pour le cuivre 63, l'étude a été faite à l'aide de l'aimant d'analyse. Les spectres d'énergies (*fig.* 2 *b*) et les distributions angulaires obtenus sont très analogues à ceux du cuivre 65. Pour le groupe (ΔL^+) l'accord est également bon avec les analyses de Ricci et al. [2].

4° Dans le cas du ^{57}Fe, nous avons observé un doublet fortement excité de $Q = -4{,}12$ et $Q = -4{,}63$ MeV correspondant au niveau 3^- à 4,37 MeV observé dans le cas de ^{56}Fe et présentant la même distribution angulaire indiquant ΔL impair.

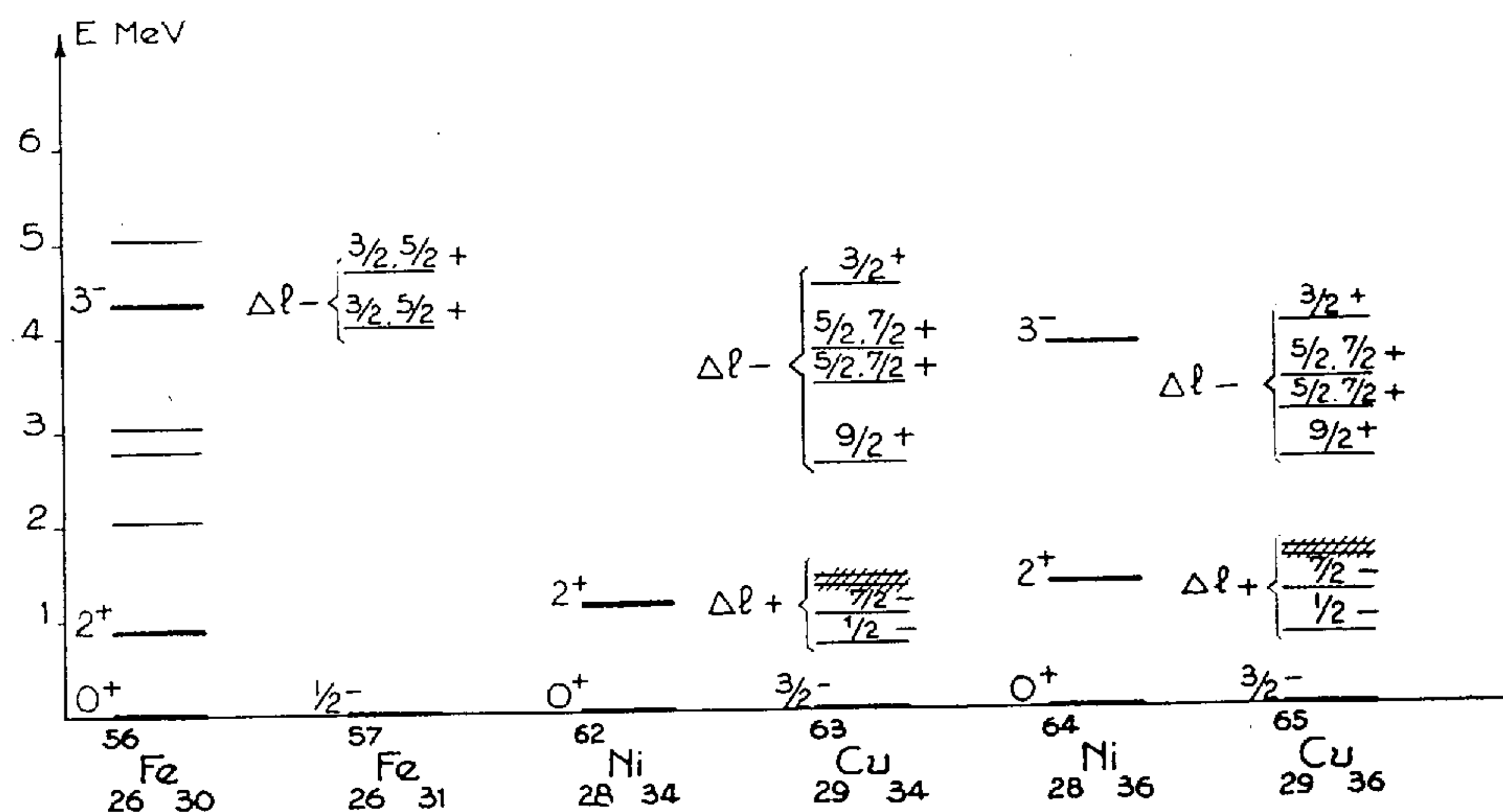


Fig. 3.

5° Le modèle de Blair [7] relatif aux noyaux impairs, dans le cas d'un couplage faible, prévoit que les intensités d'excitation de chacun des termes du multiplet sont proportionnelles à leur poids statistique. Les valeurs qu'on peut ainsi envisager sont indiquées sur la figure 3.

Conclusions. — La figure 3 résume l'ensemble des résultats obtenus. On peut voir les relations étroites qui lient les niveaux excités dans les noyaux impairs à ceux observés pour les noyaux pairs-pairs voisins. Il est donc logique d'interpréter les diffusions (α, α') dans ^{63}Cu et ^{65}Cu ainsi que dans ^{57}Fe comme les manifestations du couplage du nucléon célibataire aux vibrations collectives quadrupolaires et octupolaires du cœur.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *Cf.* par exemple J. S. Blair, *Proc. Int. Conf. Nuclear Structure*, 1960, p. 824.

(2) R. Ricci et al., *Nuovo Cimento*, 11, 1959, p. 156; R. Ricci et al., *Nuovo Cimento*, 17, 1960, p. 523; Lawson et Uretzky, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1300.

(3) R. Chaminade et al., *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 396.

(4) R. Beurtey et al., *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 399.

(5) J. Saudinos (à paraître).

(6) B. L. Cohen et A. G. Rubin, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 1568. N. O. Lassen et N. O. Roy Poulsen, C. I. P. N., Dunod, Paris, 1958, p. 477.

(7) J. S. Blair, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 928.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Résonance nucléaire magnétique de* ^{159}Tb *dans le terbium métallique en poudre à l'état ferromagnétique.* Note (*) de MM. **Jacques Hervé** et **Pierre Veillet**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Introduction. — Les premières expériences de résonance nucléaire dans les ferromagnétiques ont été réalisées par Gossard et Portis ([1]), ([2]) sur ^{59}Co dans le cobalt cubique, puis par Robert et Winter ([3]), ([4]) sur ^{57}Fe dans le fer. Nous rapportons ici les résultats de nos expériences sur le cas nouveau de ^{159}Tb dans le terbium métallique.

Le terbium est un métal des terres rares cristallisant dans le système hexagonal compact, ferromagnétique au-dessous de 218° K ([5]), ([6]). Les noyaux de ^{159}Tb ont pour spin 3/2.

Nous avons opéré sans champ magnétique extérieur; les noyaux résonnaient simplement dans le champ local créé par les spins électroniques et la raie était balayée en fréquence. La fréquence de transition nucléaire ν dépend de la température suivant la loi

$$\frac{\nu(T)}{\nu(0)} = \frac{\sigma(T)}{\sigma(0)}, \tag{1}$$

où $\sigma(T)$ représente l'aimantation à saturation à la température T.

Nous opérions à la température de l'azote liquide (77° K) afin que le terbium soit nettement ferromagnétique. Pour prévoir la fréquence de transition $\nu(77)$, nous disposions des résultats expérimentaux donnés dans les trois premières lignes du tableau I. Ils sont relatifs à la chaleur spécifique du terbium aux très basses températures, et à la structure hyperfine de la résonance électronique des ions Tb^{+++}. Dans la troisième colonne du tableau, nous donnons les valeurs de $\nu(0)$ calculées à partir de ces renseignements ([8]). Dans la quatrième colonne, sont portées les valeurs de $\nu(77)$ déduites de $\nu(0)$ au moyen de la formule (1). La valeur de $\sigma(77)/\sigma(0)$ a été prise sur les courbes d'aimantation du terbium données dans la référence ([6]) :

$$\frac{\nu(77)}{\nu(0)} = \frac{\sigma(77)}{\sigma(0)} = 0,955 \pm 0,005. \tag{2}$$

Source.	Résultat expérimental.	$\nu(0)$ (MHz).	$\nu(77)$ (MHz).
Kurti ([7]) (chaleur spécifique $C = R\frac{\alpha}{T^2}$)...	$\alpha = (248 \pm 12).10^{-4}$	$2\,925 \pm 75$	$2\,800 \pm 90$
Baker-Bleaney ([9]) (constante hyperfine A).........	$A = (0,209 \pm 0,002)$ cm^{-1}	$3\,135 \pm 30$	$2\,990 \pm 45$
Hutchinson-Wong ([10]) (constante hyperfine A).........	$A = (0,212 \pm 0,003)$ cm^{-1}	$3\,180 \pm 45$	$3\,040 \pm 60$
Nos mesures (résonance nucléaire)..........	$\nu(77) = 3\,047 \pm 2$ MHz	$3\,190 \pm 15$	$3\,047 \pm 2$

Les renseignements du tableau I nous ont conduits à explorer la gamme des fréquences comprise entre 2 600 et 3 200 MHz.

2. Expérience. — Le terbium utilisé avait un degré de pureté de 99,5 %. L'échantillon était constitué par 1,5 g de poudre noyée dans la paraffine. Les grains de poudre étaient irréguliers; c'étaient pour la plupart des filaments longs de quelques dizaines de microns et d'épaisseur inférieure au micron.

L'échantillon était placé dans une cavité résonnante fonctionnant suivant le mode H_{011} (*fig.* 1). Le piston d'accord était percé d'un trou axial, prolongé par un canal cylindrique de diamètre (32 mm) inférieur à la limite de coupure qui permettait d'introduire le dewar contenant l'échantillon. La source

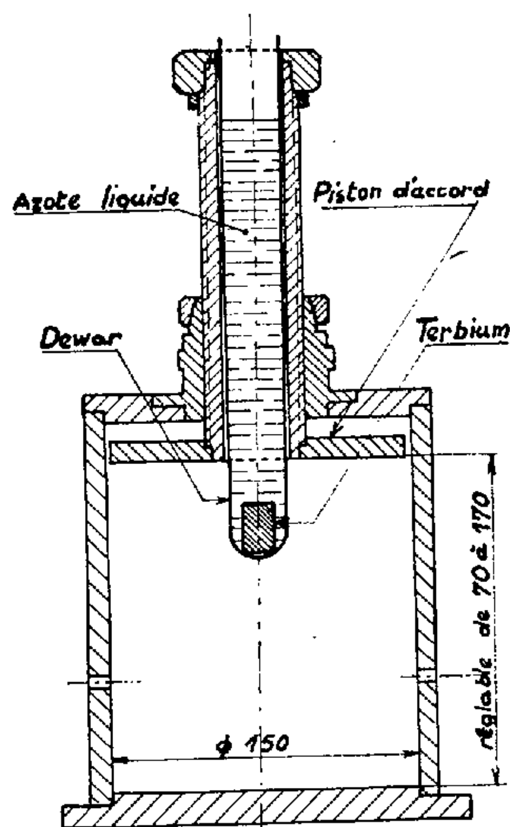


Fig. 1.

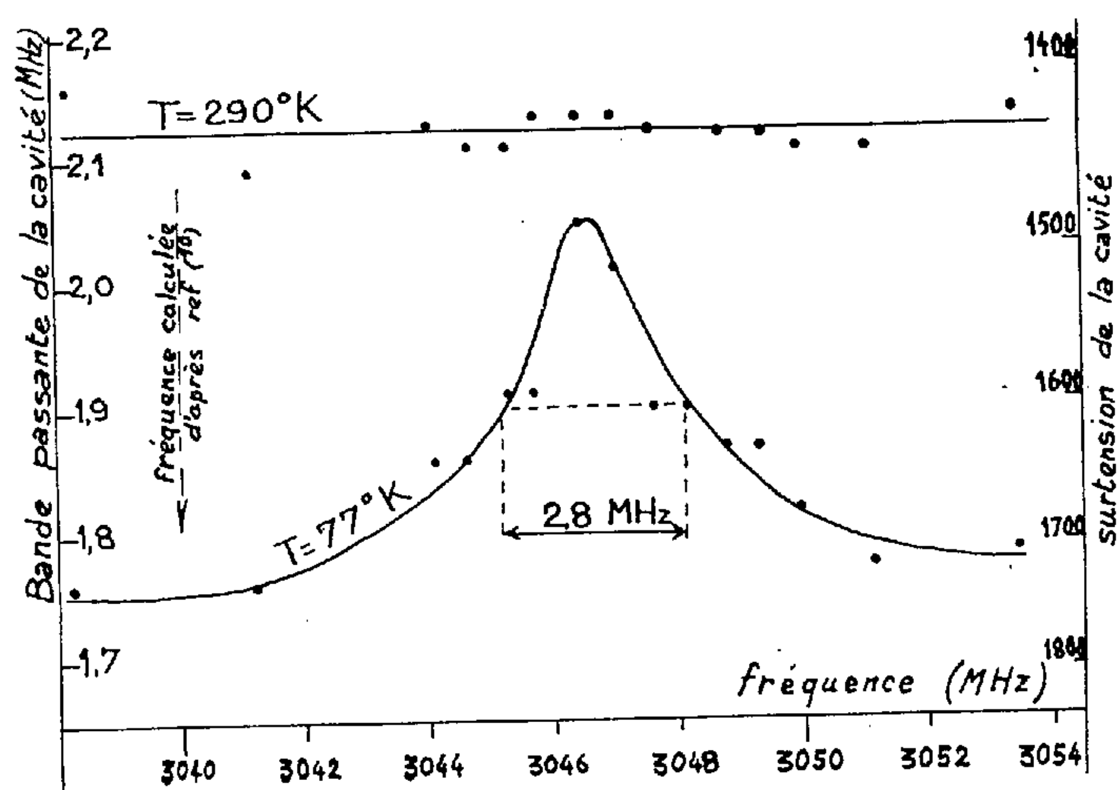


Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe de la cavité.

Fig. 2. — Résultats expérimentaux dans la région voisine de 3 047 MHz.

d'excitation et le détecteur étaient couplés par boucles. La surtension de la cavité était d'environ 1 500 lorsque le dewar et l'échantillon étaient en place.

Nous mesurions d'abord, point par point, la bande passante de la cavité, l'échantillon restant à la température ordinaire. Puis nous recommencions la même série de mesures en refroidissant l'échantillon par l'azote liquide. La seule région où nous ayons observé un écart entre les deux séries de mesures se situe au voisinage de 3 047 MHz. La figure 2 donne le résultat de mesures plus serrées effectuées dans cette région. La courbe relative aux mesures à 77° K montre nettement une variation des pertes ayant la forme d'une raie d'absorption. Au contraire, la bande passante reste constante avec l'échantillon non refroidi.

Le centre de la raie se situe à (3 047 ± 2) MHz. La largeur à mi-hauteur est de (2,8 ± 0,4) MHz. La raie est sensiblement symétrique; elle a la forme habituelle des courbes d'absorption et non la forme de courbe de dispersion

signalée par Portis et Gossard [2] pour le cobalt. Le signal est intense; la surtension de la cavité varie de 20 % en passant par la résonance.

3. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Nous avons porté à la dernière ligne du tableau I, notre résultat expérimental pour $\nu(77)$, ainsi que la valeur de $\nu(0)$ qu'on en déduit au moyen de la relation (2). Nos mesures sont en bon accord avec les expériences sur la structure hyperfine de Tb^{+++}. Ceci semble indiquer que dans le métal les porteurs de spin sont aussi des ions Tb^{+++}; cette interprétation est compatible avec les mesures d'aimantation [6]. Par ailleurs, la fréquence mesurée est de 10 % supérieure à celle calculée d'après la marche des chaleurs spécifiques selon Kurti [7].

On ne dispose d'aucune donnée expérimentale sur le rapport gyromagnétique γ de ^{159}Tb qui permettrait d'évaluer le champ local H_l créé par les spins électroniques :

$$H_l(T) = \frac{2\pi}{\gamma}\,\nu(T).$$

Cependant, Baker et Bleaney [9] ont calculé une valeur du moment magnétique μ de ^{159}Tb en utilisant leur mesure de la constante hyperfine et une théorie d'Elliott et Stevens [11] reliant ces deux grandeurs. Ils trouvent

$$\mu = (1{,}5 \pm 0{,}4) \text{ magnétons nucléaires,}$$

d'où l'on déduit

$$\gamma = (4\,800 \pm 1\,200)\ s^{-1}\,Oe^{-1}.$$

Le champ local serait alors à 0 et 77° K, respectivement

$$H_l(0) = (4{,}0 \pm 1)\ 10^6\,Oe, \qquad H_l(77) = (4{,}2 \pm 1)\ 10^6\,Oe.$$

Nous nous proposons de tenter une mesure directe de γ sur différents sels de terbium, pour vérifier directement cette évaluation.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) A. C. GOSSARD et A. M. PORTIS, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959.
(2) A. M. PORTIS et A. C. GOSSARD, *J. appl. Phys.*, Suppl. 31, 1960, p. 2055.
(3) C. ROBERT et J. M. WINTER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3831.
(4) C. ROBERT, Communication au *Colloque Ampère*, Pise, 1960, à paraître aux *Archives des Sciences*, Genève.
(5) F. TROMBE, *Colloque national du Magnétisme*, Strasbourg, C. N. R. S., 1958, p. 169.
(6) W. C. THOBURN, S. LEGVOLD et F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 56.
(7) N. KURTI, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 141.
(8) W. MARSHALL, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1280.
(9) J. M. BAKER et B. BLEANEY, *Proc. Phys. Soc.*, A 68, 1955. p. 257.
(10) C. A. HUTCHINSON et E. WONG, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 754.
(11) R. J. ELLIOTT et K. W. H. STEVENS, *Proc. Roy. Soc.*, A 218, 1953, p. 553.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la distribution des photons de luminescence émis le long d'une trajectoire α dans un gaz.* Note (*)de M. **Maurice Duquesne** et M[lle] **Irène Kaplan**, présentée par M. Francis Perrin.

Une particule α d'énergie Eα forme dans un gaz, le long de sa trajectoire : N^+ paires d'ions et N^* états excités (molécules, atomes, ions). On connaît le nombre de paires d'ions formées, $N^+ = E\alpha/W$ (W, énergie moyenne pour former une paire d'ions dans le gaz), et leur distribution, $dN^+/dx = F(x)$ (courbe de Bragg).

Une fraction des systèmes excités peut perdre son énergie d'excitation par émission de photons de longueur d'onde comprise dans le domaine de détection d'un photomultiplicateur à fenêtre de quartz.

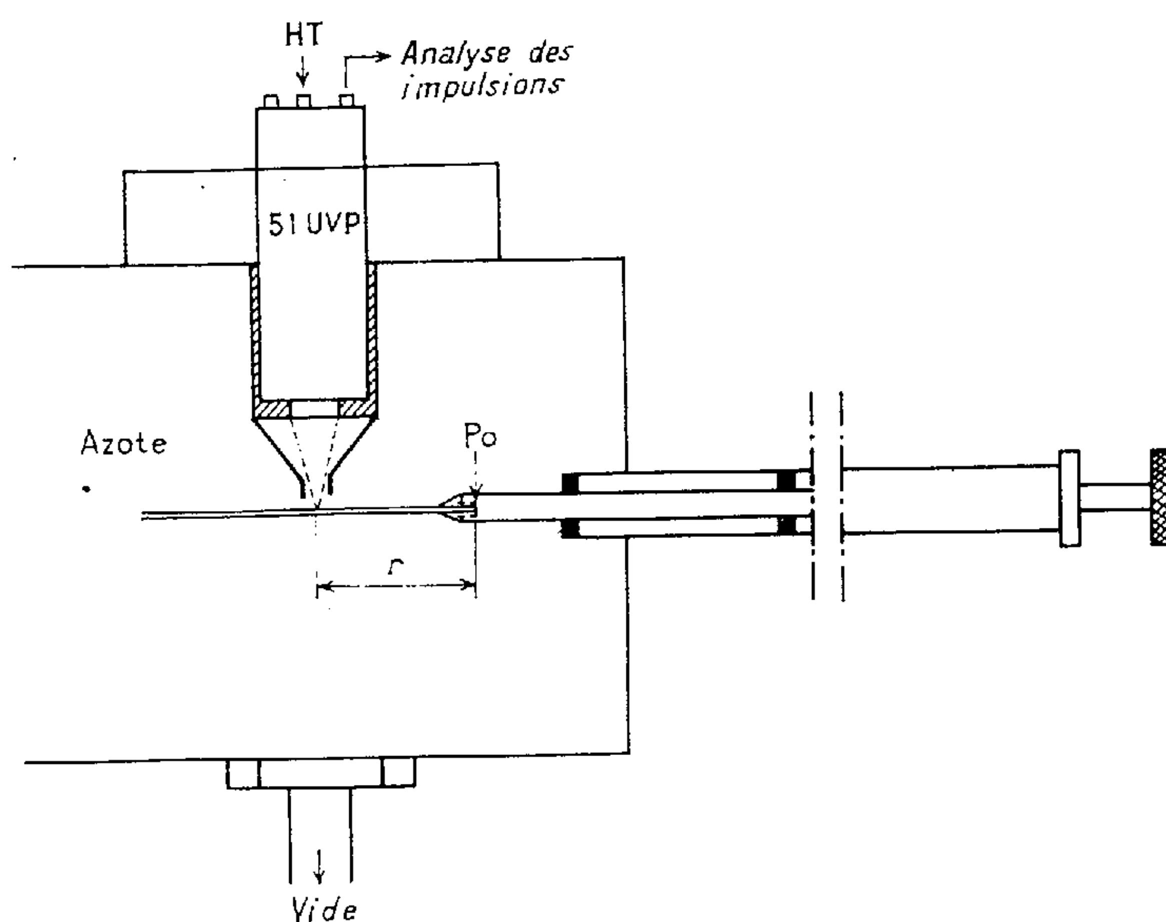


Fig. 1.

Dans un travail précédent (¹), (²) nous avons défini une méthode pour déterminer le nombre total N_0 de photons émis le long d'une trajectoire α, et étudié, par des méthodes intégrales, la distribution des N_0 photons le long de cette trajectoire, à la pression atmosphérique.

Nous avons repris cette dernière étude, dans l'azote à différentes pressions, inférieures à la pression atmosphérique, et mesuré directement $dN_0/dx = f(x)$.

Le dispositif expérimental est indiqué sur la figure 1. La source de polonium est fortement canalisée afin d'obtenir un faisceau peu divergent de trajectoires α. L'intensité du faisceau à la sortie du canaliseur est $I\alpha = 70\,000\ \alpha/\text{mn}$. L'azote est introduit dans la chambre à une pression

inférieure à 65 cm Hg. On peut, sans avoir à effectuer de corrections importantes d'angle solide, étudier des trajectoires ayant 15 cm de longueur.

Le déplacement latéral du canaliseur permet de mesurer le nombre de photons émis en différents points de la trajectoire de la particule α.

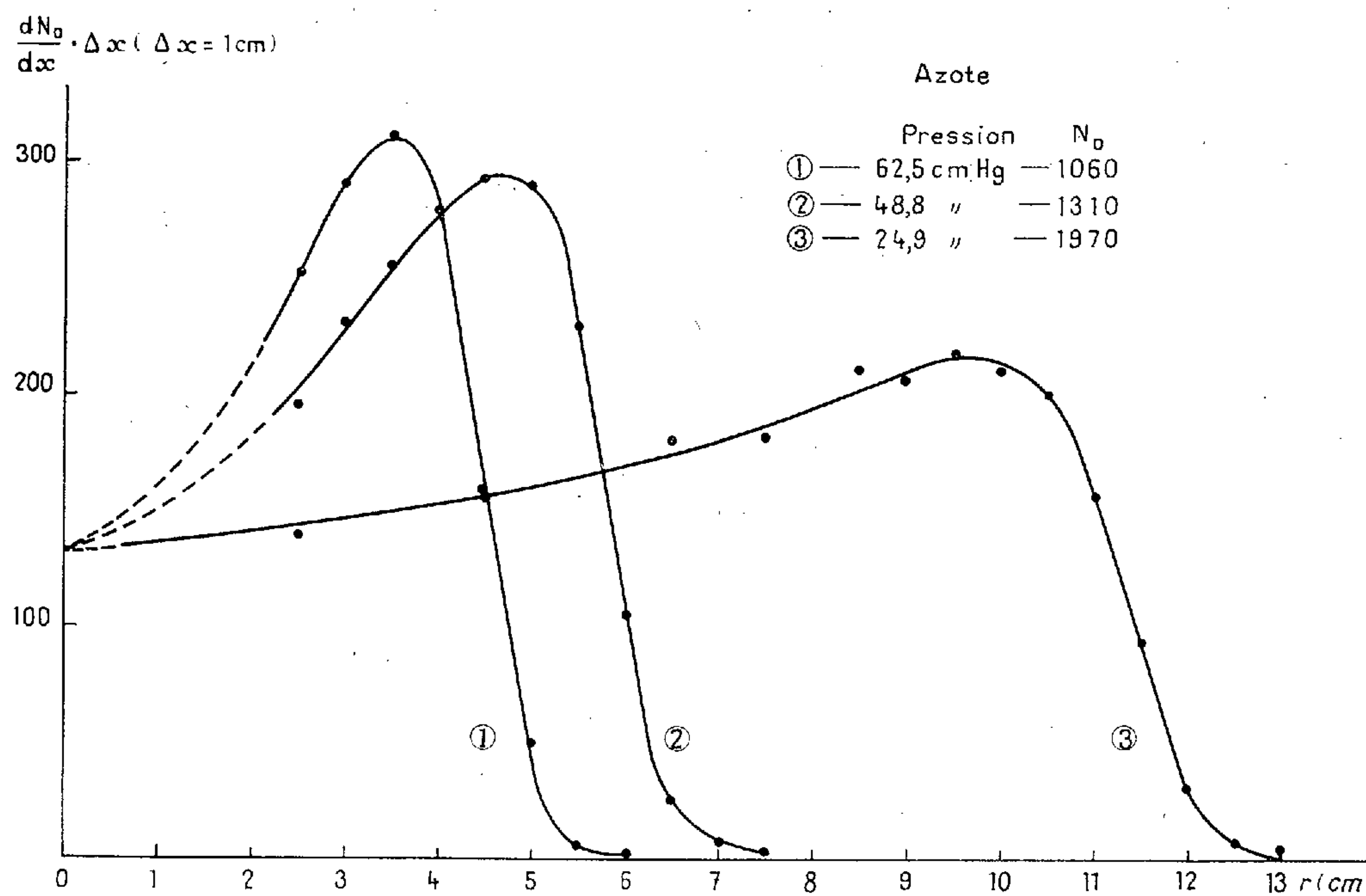


Fig. 2.

La distribution $dN_0/dx = f(x)$ est donnée sur la figure 2 pour différentes pressions, elle présente la forme d'une courbe de Bragg, confirmant ainsi la liaison entre les phénomènes d'ionisation et ceux d'excitation.

Contrairement au nombre de paires d'ions, le nombre total de photons émis le long de la trajectoire α n'est pas constant. Il augmente lorsque la pression diminue.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) M. DUQUESNE et I. KAPLAN, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 708.

(2) M. DUQUESNE et I. KAPLAN, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation en fonction de la température de la conductibilité de l'acide acétique à faible teneur en eau.* Note (*) de MM. **Georges Perrault** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La conductibilité de mélanges acide acétique-eau, à forte concentration en acide, a été mesurée en fonction de la température. On a mis en évidence la présence dans le milieu liquide de deux températures de transformation et une variation de l'énergie d'activation en fonction de la concentration du mélange.

Nous avons mesuré en fonction de la température la conductibilité du mélange eau-acide acétique à haute teneur en acide. Ces mesures nous ont permis de déduire les énergies d'activation E définies par [1]

$$\lambda = \lambda_0 e^{-\frac{E}{kT}}.$$

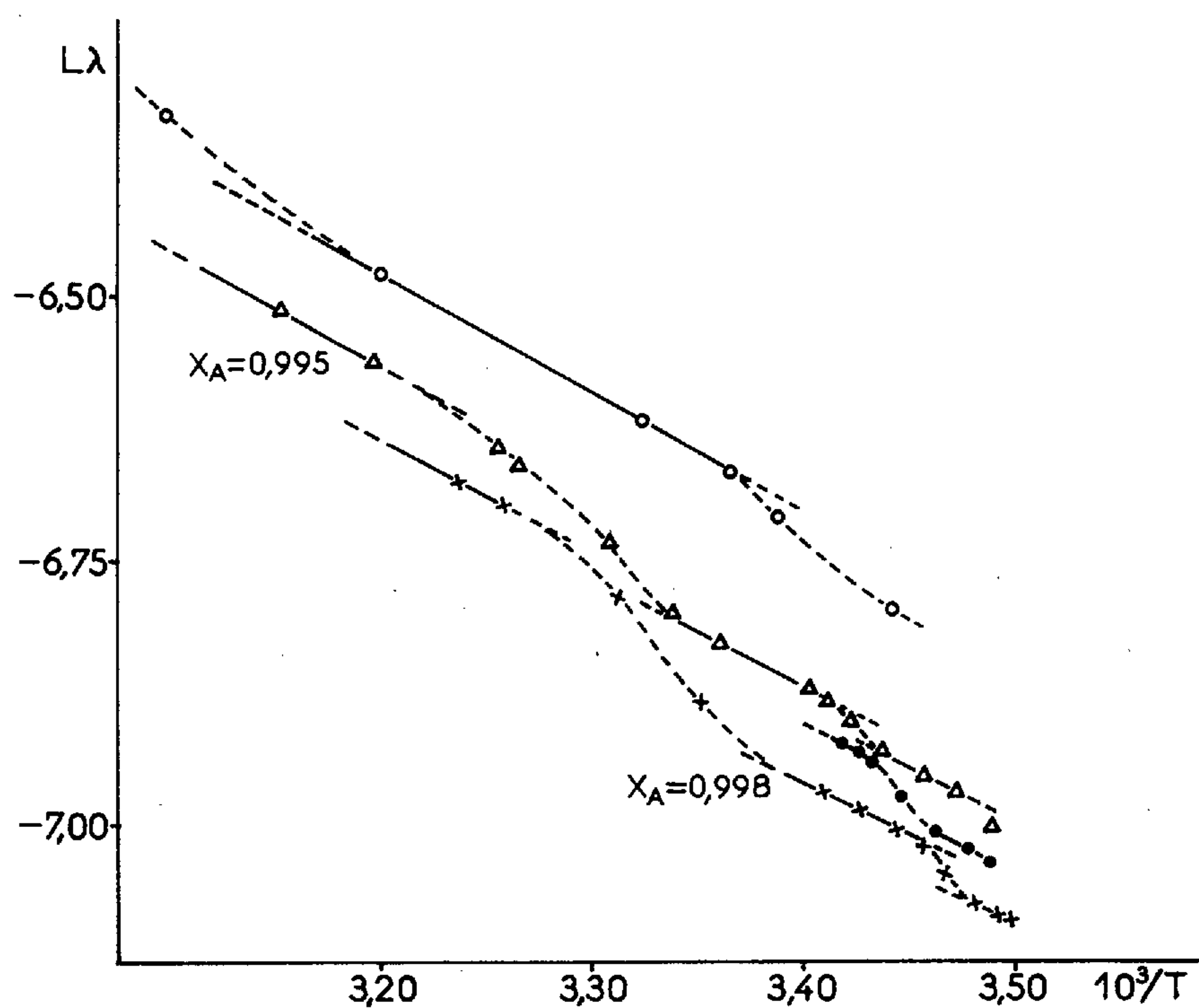


Fig. 1

Le terme λ_0 étant une fonction du milieu et E caractéristique du porteur de charges, nous avons tracé le réseau des courbes C défini par

$$L\lambda = L\lambda_0 - 0{,}43\,\frac{E}{kT} \quad \text{en fonction de } \frac{1}{T}.$$

La figure 1 correspond au cas des mélanges à moins de 1 % d'eau dans l'acide acétique.

Nous avons constaté pour une même composition du mélange que la courbe C se scinde en plusieurs segments de droites parallèles reliés par des zones de températures où la variation de la conductibilité est plus rapide.

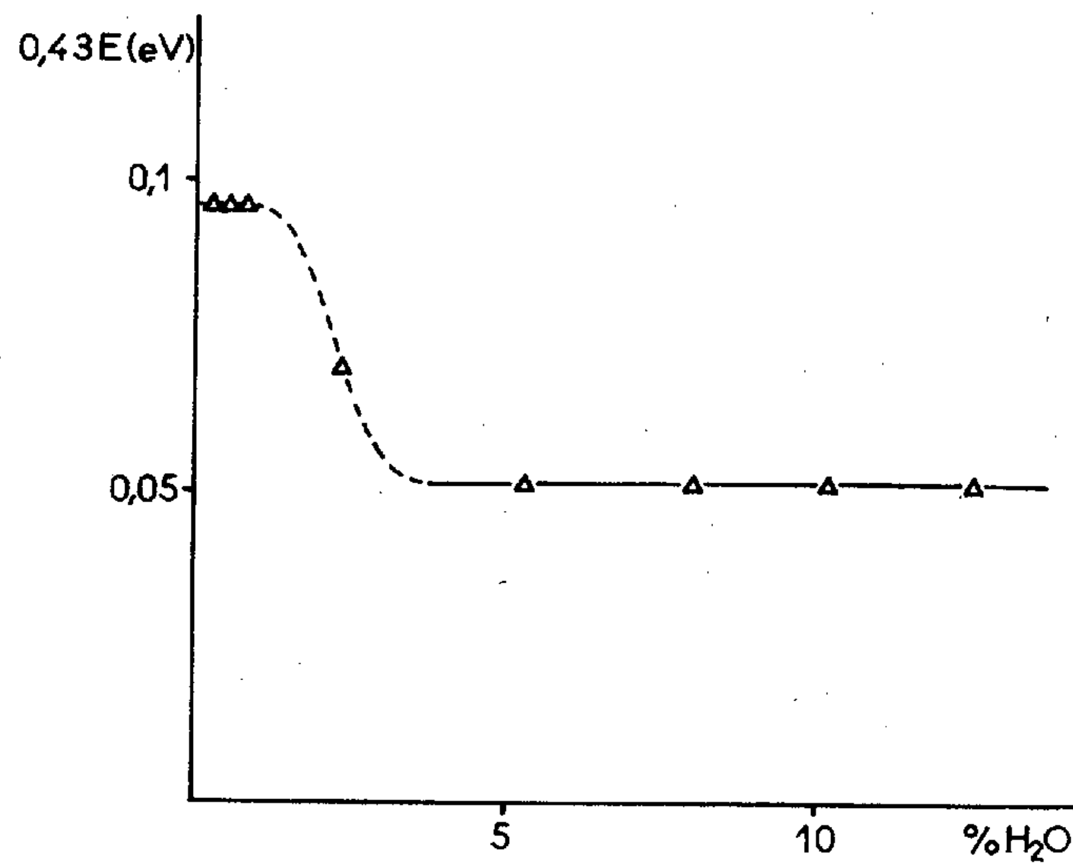


Fig. 2

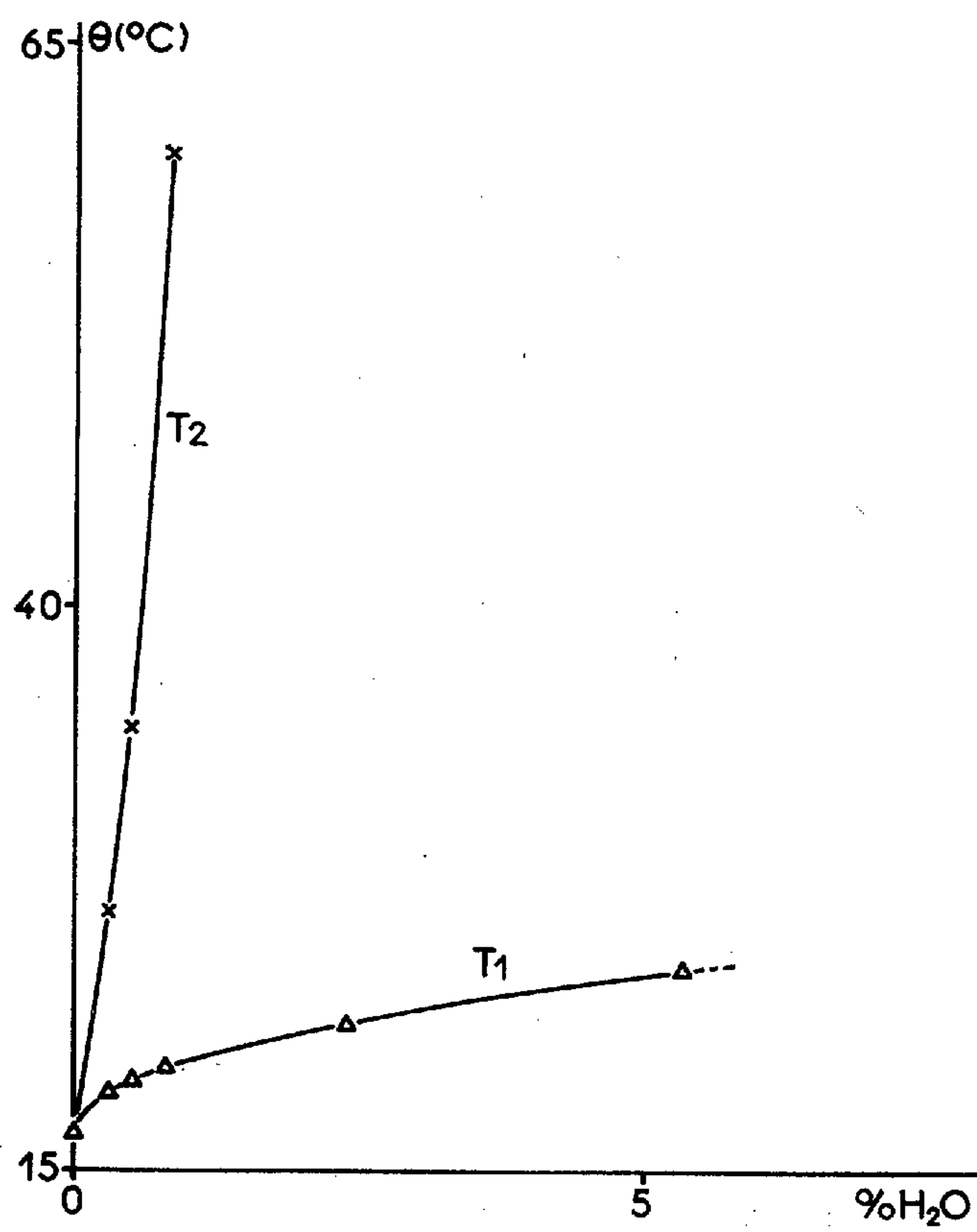


Fig. 3

Nous avons constaté la présence de trois segments de droites successifs. Les températures moyennes correspondant aux zones de raccordement variant de manière continue avec la composition. Nous donnons les variations de ces températures de transformation avec la composition (*fig.* 2). On remarque que les courbes représentatives de ces variations convergent vers la valeur 16,6° C pour l'acide pur dont c'est la température de fusion. On peut donc considérer que les deux transformations correspondent à des variations dans la nature des composés d'association entre l'acide acétique et l'eau.

D'autre part, nous avons constaté la variation de l'énergie E en fonction de la composition (*fig.* 3). Cette énergie reste voisine de la valeur 0,12 eV pour les mélanges contenant plus de 6 % d'eau. Pour les valeurs inférieures, elle augmente rapidement jusqu'à la valeur 0,22 eV, qu'elle atteint pour les très faibles teneurs en eau. Cette variation se situe dans le domaine de composition dans lequel nous avons constaté par ailleurs ([2]), ([3]) le remplacement des ions $(H_2O)_4H^+$ par les ions $CH_3CO_2H_2^+$. Ce phénomène nous paraît devoir apporter une participation à la variation de l'énergie d'activation.

Les résultats concernant la bande des concentrations moyennes 25-75 % et les solutions aqueuses 0-25 % d'acide feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 19 décembre 1969.

([1]) I. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, 1946.
([2]) G. Perrault, *Thèse*, Strasbourg, juillet 1960.
([3]) G. Perrault et J. Brenet, *Electrochemica Acta* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie-Physique du Corps solide, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des produits de décomposition sur la thermicité des réactions observées par analyse thermique différentielle. Cas de l'oxalate de thorium.* Note de MM. **Bernard Claudel**, **Marcel Perrin** et **Yves Trambouze**, présentée par M. Francis Perrin.

Des analyses thermiques différentielles effectuées sur un oxalate montrent que la thermicité du phénomène change de sens selon qu'on opère ou non en présence d'oxygène. Cet effet peut être attribué à une réaction de combustion des produits de décomposition.

L'étude par analyse thermique différentielle de la décomposition de l'oxalate de thorium hexahydraté, en montée linéaire de 10° par minute et sans précautions spéciales, nous a donné la courbe I de la figure 1. Cette courbe montre trois réactions successives endothermiques qu'il nous a été possible de préciser par thermogravimétrie.

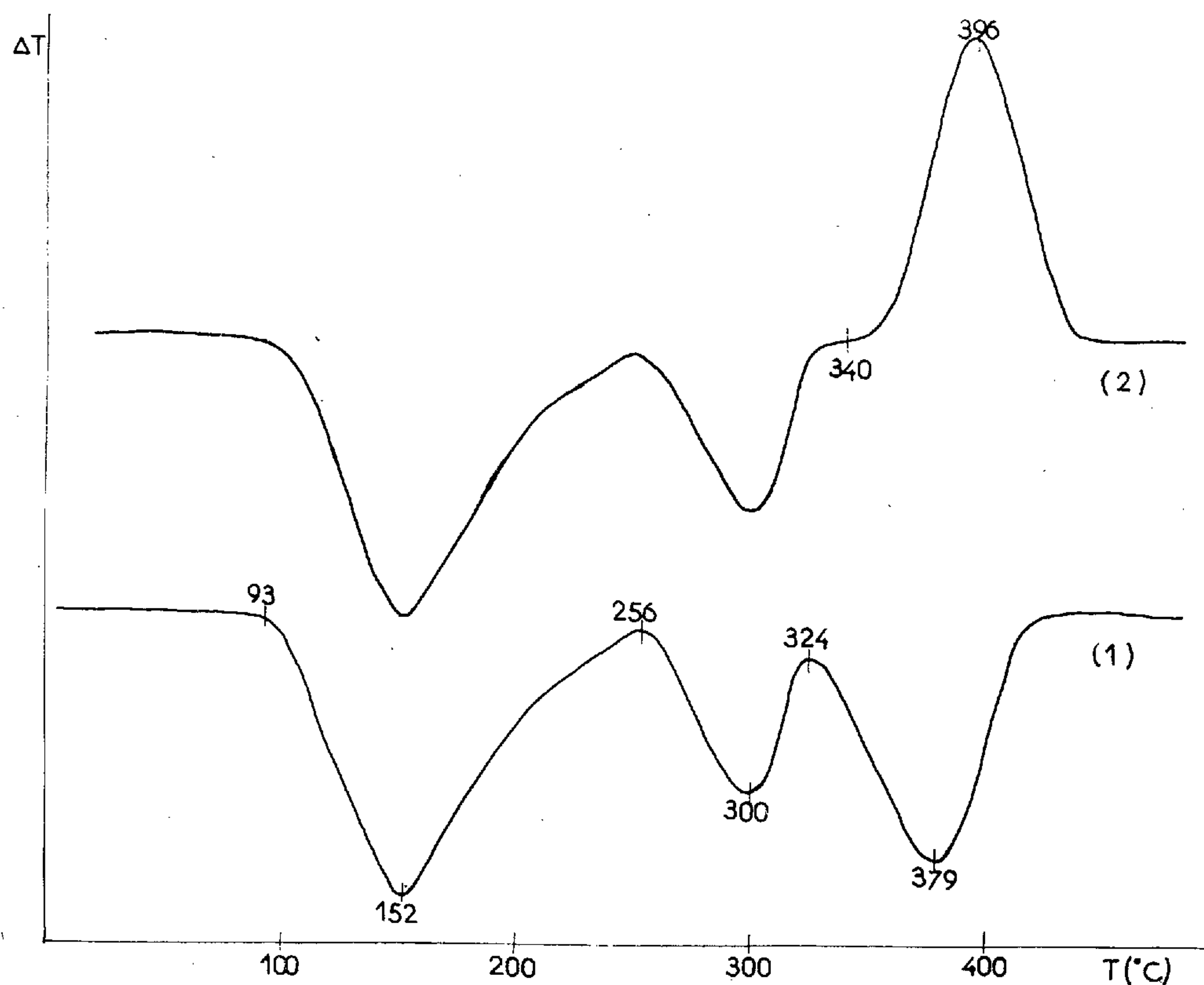
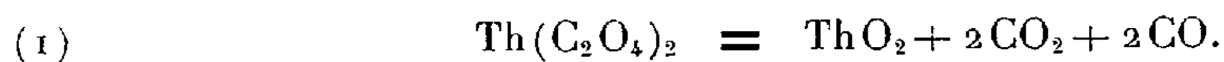


Fig. 1.

La première réaction, qui se traduit par le pic à 152° C, est la perte de quatre molécules d'eau; la deuxième réaction, dont le pic endothermique a son maximum à 300° C, correspond au départ de l'une des deux

molécules d'eau restantes; enfin, la troisième réaction qui donne ici un pic également endothermique à 379° C, correspond au départ de la dernière molécule d'eau et, simultanément, à la réaction



$$Th(C_2O_4)_2 = ThO_2 + 2CO_2 + 2CO. \quad (1)$$

Cependant, Padmanabhan, Saraiya et Sundaram [1] ont trouvé tout récemment et par la même méthode, que cette réaction était exothermique.

Nous avons alors cherché ce qui, dans nos conditions expérimentales, pouvait expliquer une telle divergence. Pour cela, nous avons opéré, soit dans un bloc d'analyse massif en alliage Kanthal, soit dans un assemblage rigide de nacelles réfractaires avec, comme témoin, soit du kieselguhr, soit de l'alumine calcinés. Toutes ces expériences nous ont donné un résultat absolument identique à celui précédemment exposé.

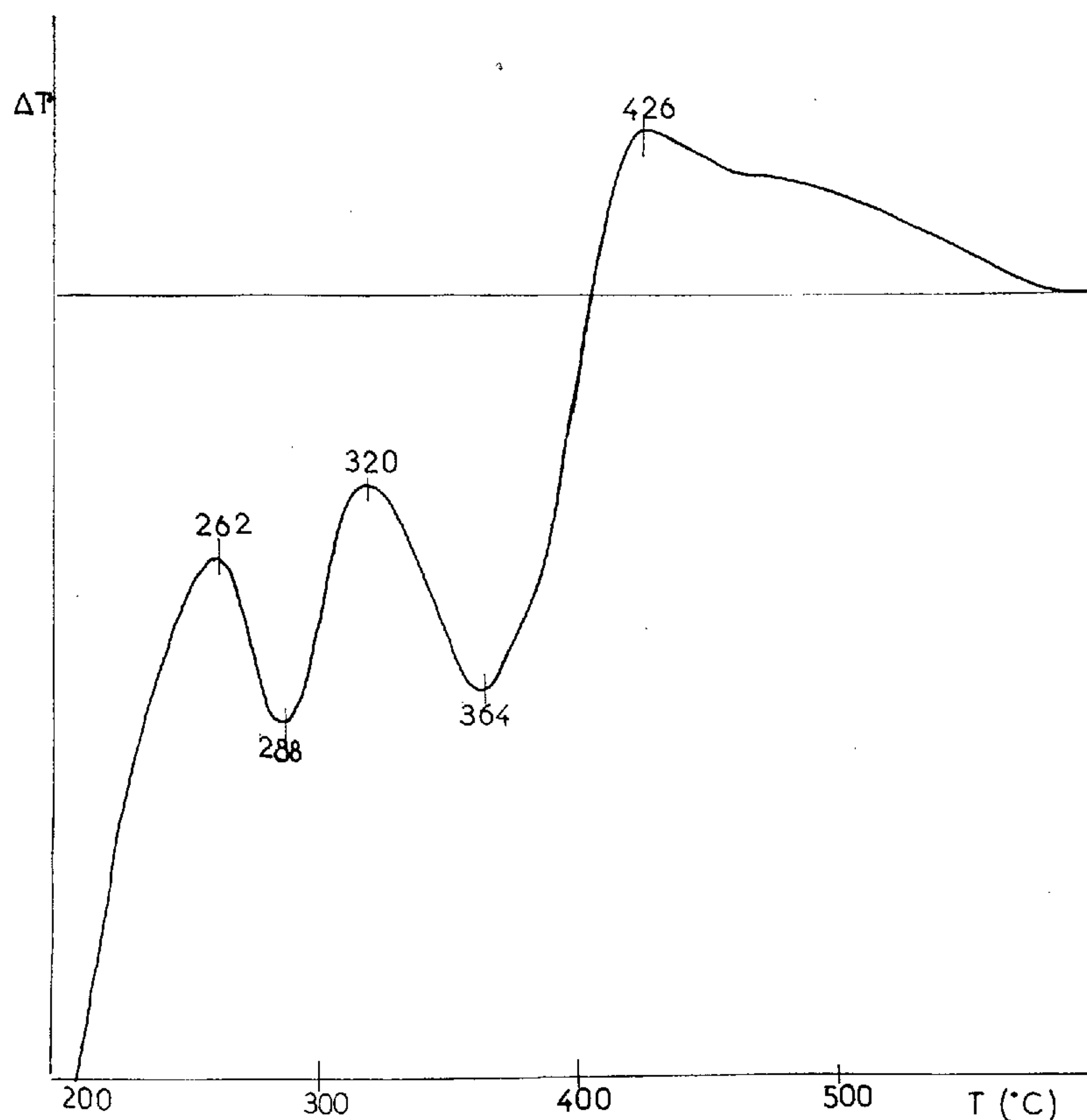


Fig. 2.

Mais l'un de nous, avec un dispositif de microanalyse thermique permettant d'opérer sur quelques milligrammes de substance et sans matériau de référence, trouve sur le même échantillon d'oxalate de thorium un pic exothermique à 400° C.

La comparaison de ces différentes conditions expérimentales nous a amené à soupçonner l'influence des gaz surmontant le produit solide en

cours de décomposition. En effet, dans le cas de la méthode microanalytique, le produit se trouve directement en contact avec l'atmosphère contrairement à ce qui se passe avec le dispositif habituel où la poudre est tassée dans un trou ou une nacelle.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons repris la méthode habituelle du bloc mais sans tasser la poudre d'oxalate et en la diluant par l'alumine afin de faciliter la diffusion des gaz. Nous avons alors obtenu le pic exothermique signalé par les auteurs hindous au lieu de la réaction endothermique (courbe II, *fig.* 1).

Mais si dans les mêmes conditions de tassement et de dilution on effectue l'analyse thermique sous courant d'azote, nous retrouvons les seuls pics endothermiques de la courbe I (*fig.* 1).

Nous pouvons interpréter ces phénomènes de la façon suivante : la réaction (1) est bien une réaction endothermique, mais lorsque les produits gazeux de la réaction sont en présence à la fois de l'oxygène de l'air et de la thorine, il y a oxydation catalytique de l'oxyde de carbone et cette réaction est exothermique. Lorsqu'on opère à l'air et avec un produit non tassé, l'oxydation se fait au fur et à mesure de la production de l'oxyde de carbone et le bilan thermique est nettement exothermique; dans le cas contraire, lorsqu'il n'y a pas contact entre l'oxyde de carbone et l'oxygène, seule la réaction (1) endothermique est décelable.

Il nous a d'ailleurs été possible de mettre en évidence les deux réactions successives en agissant sur la diffusion des différents gaz environnant le solide en cours de décomposition. Ainsi, avec une poudre non tassée et sous courant d'air, nous avons obtenu la courbe de la figure 2 dans laquelle on retrouve bien le pic endothermique correspondant à la réaction (1), mais suivi de l'effet exothermique de la réaction d'oxydation aux environs de 400° C.

Dans tous les cas semblables, c'est-à-dire lorsque des produits de décomposition sont susceptibles de réagir avec l'oxygène de l'air sous l'effet catalytique ou non du solide obtenu, l'analyse thermique différentielle peut conduire à de fausses interprétations en ce qui concerne la thermicité des réactions étudiées.

[1] V. M. PADMANABHAN, J. C. SARAIYA et A. K. SUNDARAM, *J. inorg. Chem.*, 12, 1960, p. 356.

(*Laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne.*)

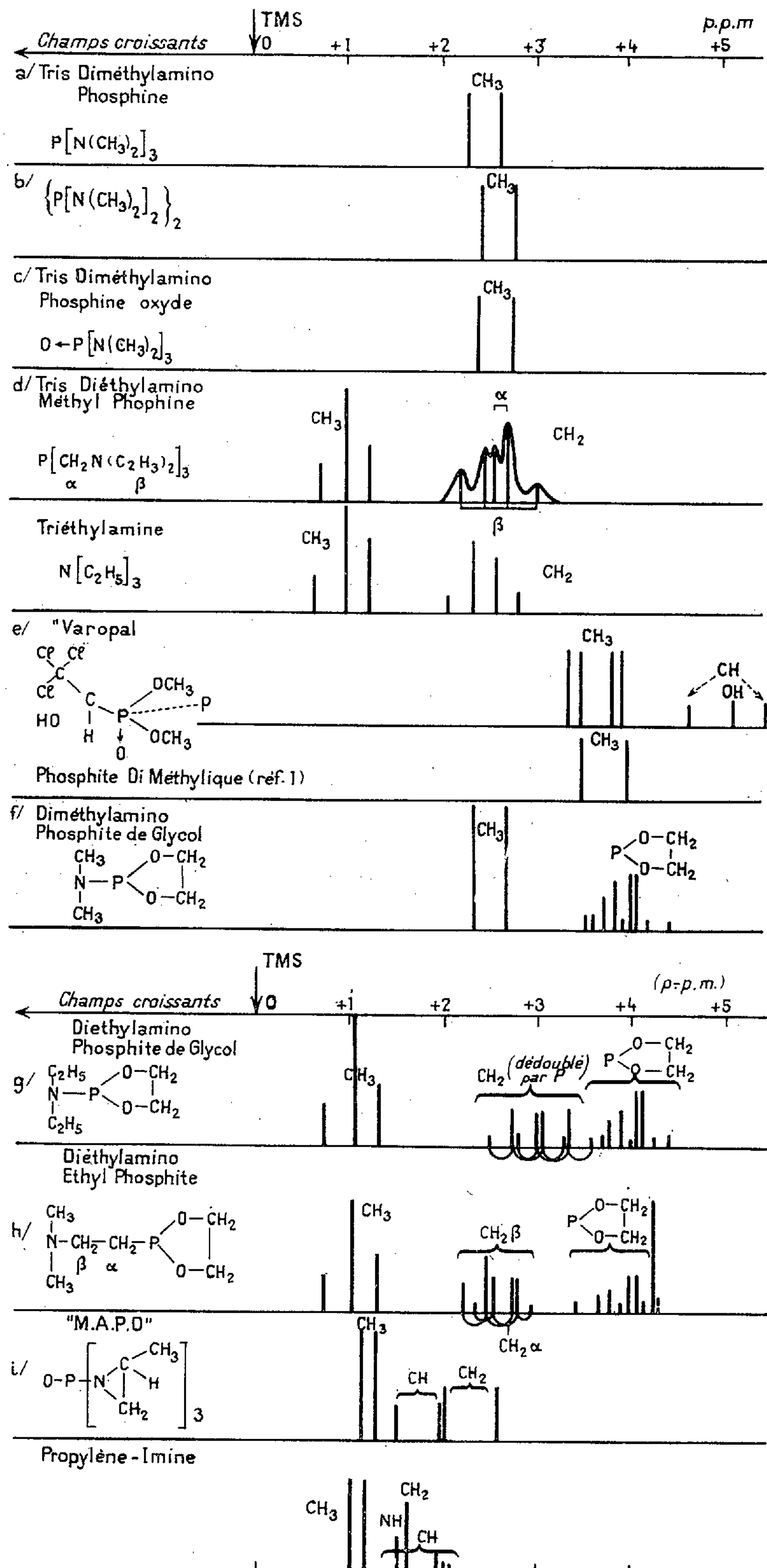
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques composés organophosphores.* Note (*) de M. **Gérard Mavel** et Mlle **Gabrielle Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans des conditions expérimentales que nous avons déjà décrites ([1]), nous avons obtenu le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN), à 25 MHz, d'un certain nombre de composés organophosphorés, préparés et analysés par les soins de MM. Quesnel et Burgada (Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure), sauf la tris-diéthylaminométhyl-phosphine (produit Albright et Wilson) et la tris-[1-(2-Me)-aziridinyl]-phosphine oxyde (produit Interchemical Cy.). Rappelons que ^{31}P (spin 1/2) crée un couplage J dans ces divers corps, couplage dont nous avons déjà publié des exemples ([1]). Les déplacements chimiques sont donnés en *parties par million* par rapport au tétraméthylsilane (TMS), le cyclo-hexane servant de repère interne intermédiaire.

a, *b* et *c*. La préparation de la *tris-diméthylaminophosphine* (formule et spectre, *fig.* 1 *a*) a fourni une fraction intermédiaire, dont la formule supposée est *b* (en bon accord avec l'analyse quantitative). Son spectre est donné sur la figure 1 *b*. Il montre que le *couplage* J est sensiblement *identique* pour les deux corps (9 Hz) mais que le *déplacement chimique* se présente comme légèrement différent. On sait ([1]) que P, comme O, déplace la résonance des groupes alcoyles vers les champs faibles. Cet effet différant, quoique légèrement, du produit *a* au produit *b* est en accord avec l'hypothèse faite sur la nature de ce dernier corps. Nous donnons (*fig.* 1 *c*) le spectre fourni par le tris-diméthylaminophosphine oxyde. Il met en évidence un effet vers les champs faibles, dû à *l'oxygène*, un peu moins important que celui dû au phosphore, malgrè l'électronégativité respective de ces deux éléments ([2]).

d. La tris-diéthylaminométhylphosphine présente des CH_3 terminaux trop éloignés de P pour subir son couplage J : ils donnent donc un triplet à la place habituelle des CH_3; de même le CH_2 éthylique donne un quadruplet normal comme on le constate par comparaison avec le spectre de la triéthylamine. Par contre, le CH_2 en α est dédoublé par P (couplage J $\sim$ 4 Hz), il se superpose au quadruplet du CH_2 éthylique. Nous proposons l'attribution des raies indiquée sur la figure 1 *d*. On note que le couplage J du CH_2 en α est inférieur, par exemple, à celui du CH_3 en β du corps *a*. Il semble que O, ou N, puisse avoir un effet de renforcement du couplage J, grâce à l'intervention de formes mésomères polaires ([3]).

e. Le β, β, β*-trichloro* α*-hydroxyphosphonatediméthylique* (« varopal ») a été étudié dissous dans le benzène; son spectre (*fig.* 1 *e*) montre — comparé à celui du phosphite diméthylique ([1]) — un dédoublement ($\sim$ 11 Hz) dû à l'effet J du phosphore et un deuxième dédoublement ($\sim$ 2,5 Hz), celui-ci


TMS
Champs croissants
p.p.m
a/ Tris Diméthylamino Phosphine
P[N(CH3)2]3
CH3
b/ {P[N(CH3)2]2}2
CH3
c/ Tris Diméthylamino Phosphine oxyde
O←P[N(CH3)2]3
CH3
d/ Tris Diéthylamino Méthyl Phophine
P[CH2N(C2H3)2]3
CH3
CH2
Triéthylamine
N[C2H5]3
CH3
CH2
e/ "Varopal
CH3
CH
OH
Phosphite Di Méthylique (réf. 1)
CH3
f/ Diméthylamino Phosphite de Glycol
CH3
Diethylamino Phosphite de Glycol
CH3
CH2 (dédoublé par P)
Diéthylamino Ethyl Phosphite
CH3
CH2 β
CH2 α
"M.A.P.O"
CH3
CH
CH2
Propylène - Imine
CH3
CH2
NH
CH

est dû, sans doute, à la conformation spatiale, les deux CH_3 ne pouvant avoir des positions équivalentes à moins d'une libre rotation rapide autour de l'axe P*p* (*fig.* 1 *e*).

f, *g* et *h*. Nous avons étudié trois « *phosphites de glycol* » (4) substitués (diméthylamino, diéthylamino, diméthylaminoéthyl), dont les spectres sont donnés sur les figures 1 *f*, *g* et *h*. Le premier montre un CH_3 comparable à ceux des produits *a* et *b*; il révèle par contre un groupe assez complexe de raies attribuées à $P\left\langle\begin{array}{l}O-CH_2\\ \quad\;|\\ O-CH_2\end{array}\right.$. L'origine de cette structure fine n'est pas très claire : déformation spatiale, isomérie ou toute autre cause. Cependant, elle apparaît presque identiquement dans les deux corps suivants et semble donc bien caractéristique du groupement « phosphite de glycol ». Le corps *g* a son CH_2 éthylique dédoublé par couplage J ($\sim$ 7,5 Hz) comme le montre la figure 1 *g*; le corps *h* voit se superposer le CH_2 en α (couplage J $\sim$ 6 Hz) et le CH_2 en β (sans couplage), tous deux sous forme de triplets. Les attributions des raies sont proposées sur les figures.

i. Le spectre du *tris*-[1-(2-Me)-*aziridinyl*]-*phosphine oxyde* (« MAPO ») montre, par rapport à celui de la propylène imine (*fig.* 1 *i*) quelques changements importants. Le CH_3 n'est pas affecté, étant trop éloigné du phosphore; par contre le CH_2 semble, à la fois, déplacé vers les champs faibles et dédoublé par P. Dans la propylène imine, le CH se trouve décomposé en une douzaine de raies (dont six assez intenses), raies pour la plupart masquées par CH_2 et NH. Il semble, dans le produit étudié, lui correspondre une raie assez large, dédoublée par effet J du phosphore, mais l'inversion génée par rapport à l'azote (5) joue un rôle primordial.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) G. Mavel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3699; *Thèse*, Paris, 1960.

(2) B. P. Dailey et J. N. Shoolery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3977.

(3) D. Roux, *Arch. Sc.*, Genève, 10, 1957, p. 209.

(4) Le terme de dioxaphospholane est plus correct.

(5) A. T. Bottini et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 1956, p. 5126.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Hétérodiffusion des ions chlorure et iodure dans quelques halogénures alcalins monocristallins.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Beaumont** et **Jean Cabané**, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour étudier la diffusion d'un élément étranger dans un solide, la méthode la plus simple consiste à effectuer un mince dépôt radioactif à la surface de ce solide et à suivre la progression en profondeur des éléments marqués. Les constantes d'hétérodiffusion qu'on détermine ainsi, correspondent à une dilution infinie [1] et il est possible d'établir une comparaison valable entre ces valeurs et celles qu'on obtient pour les éléments propres du réseau.

En utilisant cette méthode, nous avons étudié la diffusion des ions I^- dans NaCl et KCl et celle des ions Cl^- dans KI. Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux de haute pureté qui nous ont été fournis par le Conservatoire National des Arts et Métiers et par la Société Harshaw. Nous avons employé de l'iode 131 et du chlore 36, sous la forme d'iodure de sodium et de chlorure de potassium. La concentration en éléments radioactifs a été déterminée par la méthode de découpage des échantillons au microtome [2].

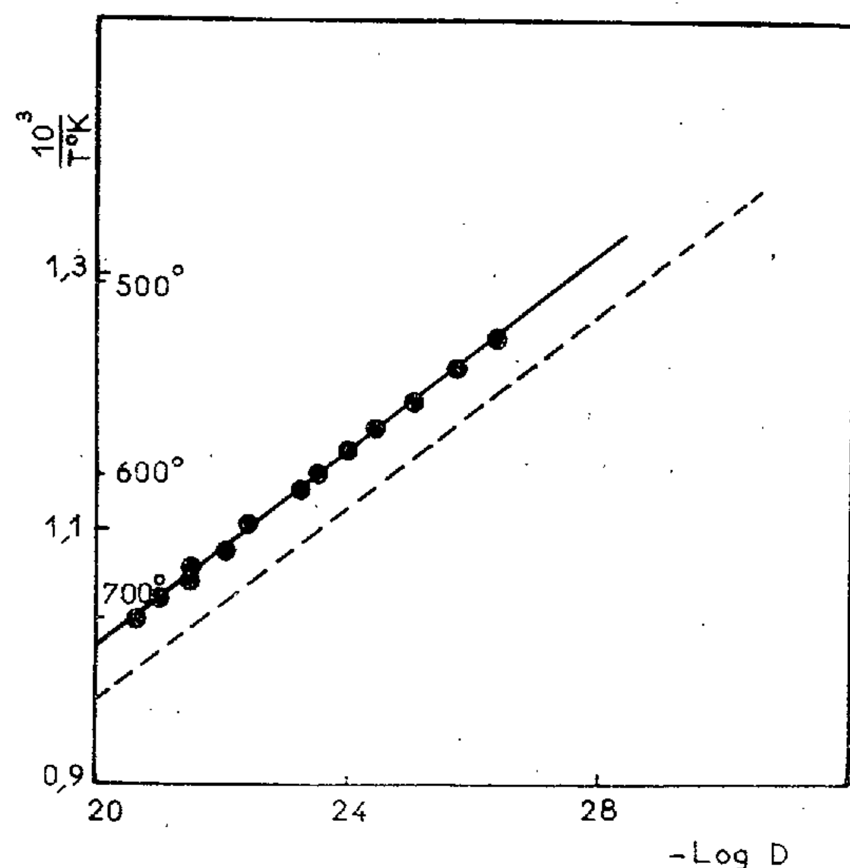


Fig. 1.

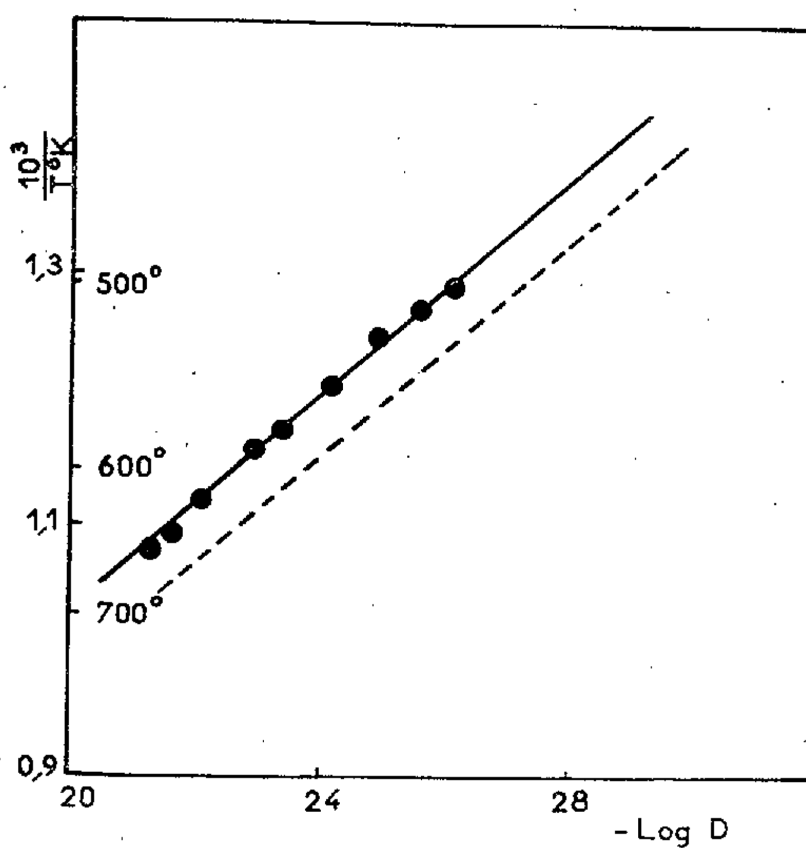


Fig. 2.

Nous avons travaillé dans les domaines de température suivants :
530-700° C pour NaCl;
500-650° C pour KCl;
500-650° C pour KI.

Ces essais ont montré que les courbes qui représentent les variations du logarithme de l'activité en fonction du carré de la profondeur de péné-

tration étaient des droites. Il est, par conséquent, raisonnable d'admettre que les coefficients de diffusion sont, en première approximation, indépendants de la concentration; ils correspondent à une faible valeur de celle-ci et les formules permettant de calculer dans le cas de l'autodiffusion, le coefficient de diffusion D et l'énergie d'activation Q restent valables.

Les figures 1, 2 et 3 représentent les variations de Log D en fonction de I/T inverse de la température absolue pour les diffusions de I^- dans NaCl, I^- dans KCl et Cl^- dans KI. Les courbes obtenues par Laurent [3], relatives à l'autodiffusion de l'anion dans ces mêmes sels ont été reportées en pointillé.

Les valeurs du terme de fréquence D_0 et de Q sont groupées dans le tableau suivant dans lequel nous avons ajouté pour comparaison les résultats de Laurent :

Composé.	Anion diffusant.	D_0 (cm^2/s^{-1})	Q (cal/ion).	
NaCl	Cl^-	110	52 000	Laurent
	I^-	500	51 400	Beaumont Cabané
KCl	Cl^-	10	46 500	Laurent
	I^-	50	46 000	Beaumont Cabané
KI	I^-	$1,2.10^{-3}$	25 700	Laurent
	Cl^-	$1,5.10^{-3}$	26 000	Beaumont Cabané

L'examen de ce tableau montre que, dans un composé donné, la diffusion des anions étrangers au réseau s'effectue avec la même énergie d'activation que pour les anions appartenant au réseau.

Dans un travail dont nous n'exposons pas ici les résultats détaillés, nous avons fait la même constatation pour la diffusion de Na^+ dans KI comparée à celle de K^+. D'autres auteurs sont arrivés à des conclusions identiques : Laurent [4] pour la diffusion de Cs^+ dans NaCl, Chemla [5] pour Cs^+, Rb^+, K^+ dans NaCl, Arnikar et Chemla [6] pour Cs^+, Na^+ dans KCl. Toutefois Chemla [5] a trouvé des variations dans les énergies d'activation de diffusion de I^- et Br^- dans NaCl. A une exception près, l'ensemble de ces résultats nous permet donc de dire que dans les halogénures alcalins l'hétérodiffusion d'ions halogénures ou d'ions alcalins s'effectue avec une énergie d'activation égale à celle de l'autodiffusion.

Nous voyons, par contre, que dans un composé donné le terme de fréquence D_0 est plus élevé lorsqu'il se rapporte à l'hétérodiffusion. Cet accroissement, faible en ce qui concerne la diffusion de Cl^- dans KI, est très important pour I^- dans NaCl ou KCl : le terme D_0 est alors 5 fois plus grand que pour Cl^-.

L'étude de l'hétérodiffusion des ions chlorure et iodure nous a donc permis de constater que :

1° l'énergie d'activation est indépendante de la nature de l'élément étranger qui diffuse et dépend essentiellement du milieu de diffusion.

2° le terme de fréquence varie avec la nature de l'élément étranger qui diffuse. Il est d'autant plus élevé que l'ion qui représente cet élément est plus volumineux.

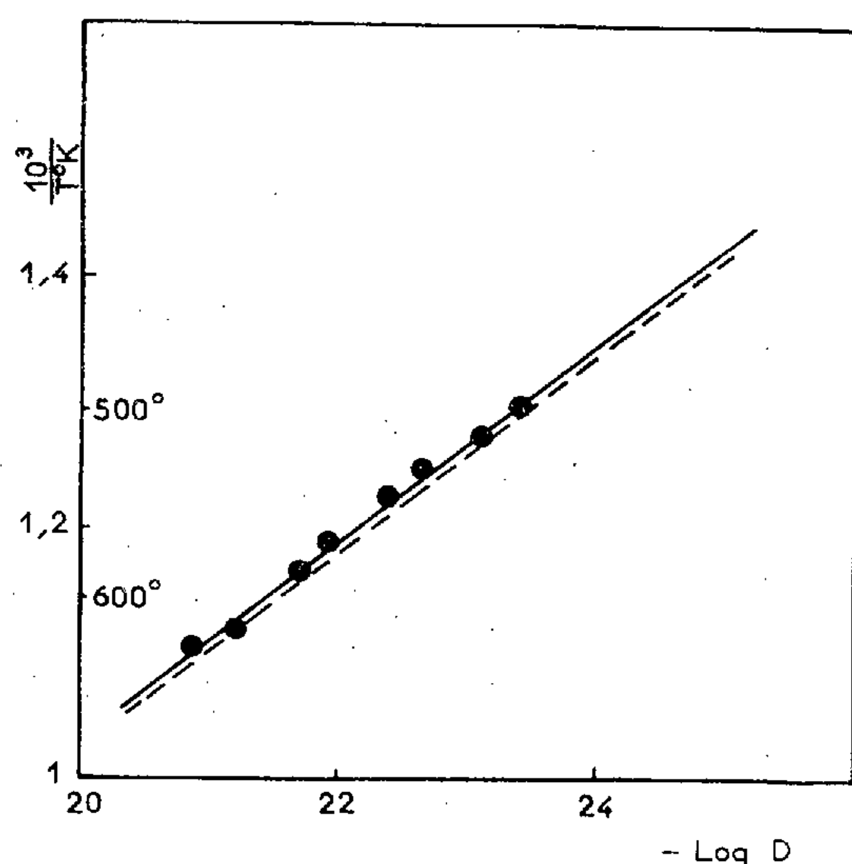


Fig. 3.

Il est à noter que ces observations se rapportent exclusivement à des ions ayant même configuration électronique externe. Ceci se rapproche des résultats analogues obtenus pour des éléments métalliques appartenant à une même colonne de la classification périodique. Ainsi l'or et le cuivre diffusent dans l'argent avec la même énergie d'activation que l'argent lui-même [(7) à (9)].

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) C. Leymonie, *Les traceurs radioactifs en Métallurgie physique*, Dunod, Paris, 1960.
(2) J.-F. Laurent et J. Bénard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1204.
(3) J. F. Laurent, *Thèse*, Paris, 1958.
(4) J.-F. Laurent, Communication personnelle.
(5) M. Chemla, *Thèse*, Paris, 1954.
(6) H. J. Arnikar et M. Chemla, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2132.
(7) F. E. Jaumot, Jr. et A. Sawatsky, *J. App. Phys.*, 27, 1956, p. 1186.
(8) A. Sawatsky et F. E. Jaumot, Jr., *Trans. A. I. M. E.*, 209, 1957, p. 1207.
(9) N. H. Nachtrieb, J. Petit et J. Wehrenberg, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 106.

(*E.N.S.C.P., Laboratoire de Chimie minérale,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les volumes critiques et les dimensions moléculaires des composés organiques.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente, nous avons montré que le volume critique V_c d'un grand nombre de corps à molécules simples, pouvait être calculé à partir d'une relation de la forme

$$V_c = nx^2yN \quad \text{ou} \quad V = ny^2xN,$$

où $n = 2$ ou 4 et où x et y sont les dimensions maximales et minimales de la molécule.

Si l'on explicite le facteur $\sqrt{2}$, la relation précédente prend une forme analogue à celle qui relie le libre parcours moyen l, au diamètre σ des molécules assimilées à des sphères $(V = \sqrt{2}\sigma^2\pi l N)$.

Pour $n = 2$:

$$V = \sqrt{2}x^2\sqrt{2}yN.$$

Pour $n = 4$:

$$V = 2\sqrt{2}x^2\sqrt{2}yN.$$

Si l'on étudie des corps comme Cl_2, C_2H_2, CNH, Hg, ..., on trouve que leur volume critique est donné par la relation

$$V = 2\sqrt{2}x^2yN$$

par conséquent, l'expression

$$V = (\sqrt{2})^n x^2yN,$$

avec $n = 2, 3, 4$, paraît être générale.

Dans le tableau suivant figurent les résultats relatifs à divers corps à molécules simples, classés en trois groupes définis par les valeurs de n.

Composés organiques a molécules simples. — 1. *Carbures saturés linéaires.* — Quand on compare les densités critiques des carbures saturés linéaires en C_5, C_6, C_7, C_8, ... on constate que ces densités ont sensiblement la valeur constante 0,234. De même, les densités critiques des esthers de la forme C_mH_{2m+1}—COO—CH_3, tendent exponentiellement vers 0,234 — 0,235. Il semble donc que pour $n > 4$, chaque groupe CH_2 occupe un volume critique molaire moyen : $V_c = 14{,}016/0{,}234 = 59{,}9\ \text{cm}^3$.

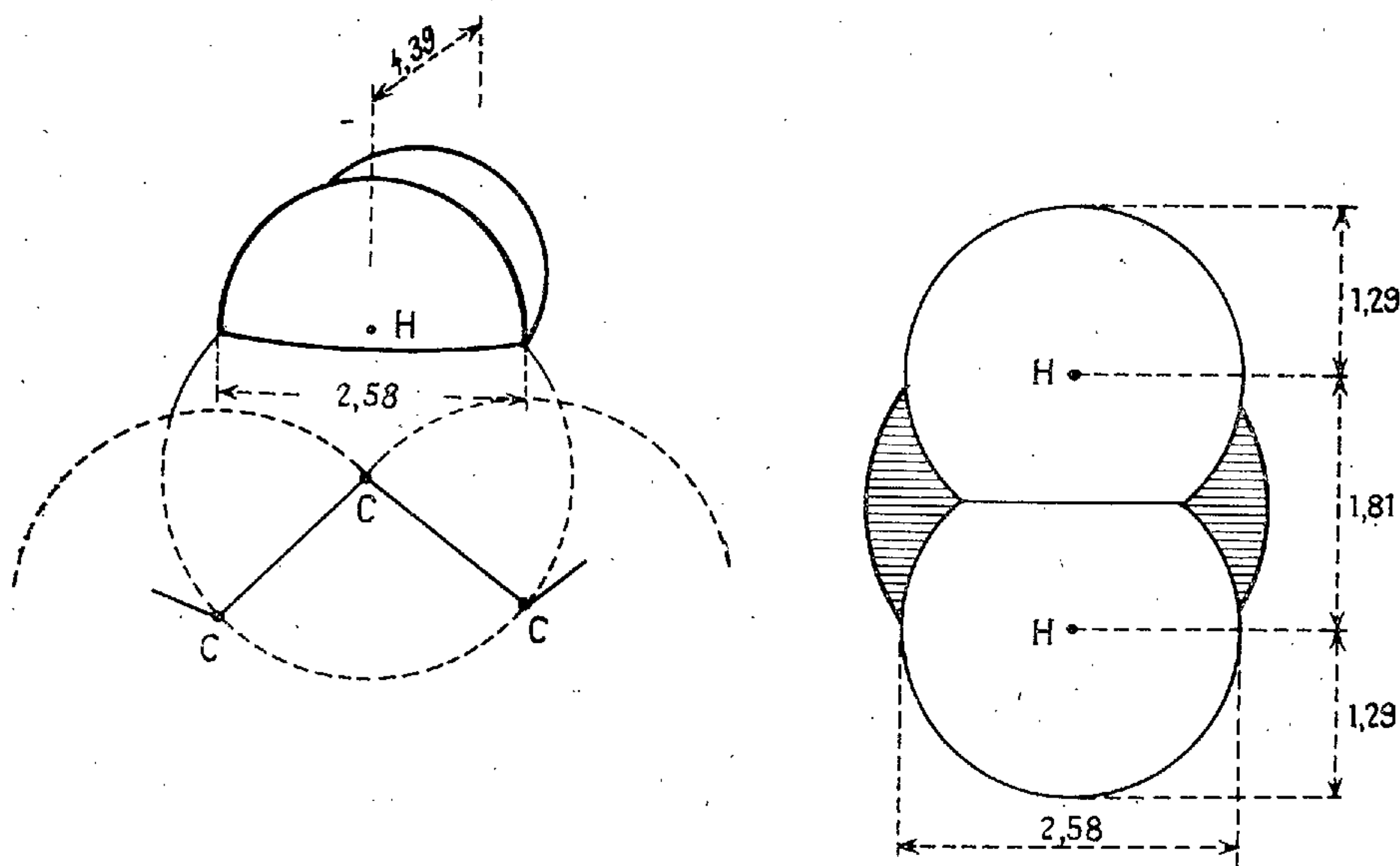
Or, si l'on calcule le volume critique du groupe CH_2 à partir de la relation précédente (avec $n = 4$), en l'assimilant à une molécule triatomique et en tenant compte de l'arrangement téraédrique, (*fig.* 1), on trouve

$$V_c = 2 \times 4{,}39^2 . 10^{-16} \times 2{,}58 . 10^{-8} \times N = 59{,}9\ \text{cm}^3.$$

TABLEAU I.

V_c	Corps.	x (Å).	y (Å).	V_c calculé (cm³).	V_c expérimental (cm³).
		$n = 2$.			
$(\sqrt{2})^2 x^2 y N$.	H_2O (*).....	4,06	2,8	55,5	54,7-56
	SO_2.........	5,28	3,70	124,2	123-125
	N_2O........	5,21	3	98	96,9-102
	–	Gaz rares (He excepté)			–
		$n = 3$.			
$(\sqrt{2})^3 x^2 y N$.	Na.........	2,92	2,92	88	90
	Hg.........	3,04	3,04	47,5	40-50
	CNH........	5,10	3,08	136	135-137
$(\sqrt{2})^3 y^2 x N$.	NH_3........	4,19	3,19	72,6	72,4
	PH_3........	4,80	3,72	114	113-114
	Cl_2.........	5,59	3,60	123,5	123,7
		$n = 4$.			
$(\sqrt{2})^4 y^2 x N$.	N_2..........	4,09	3	88,8	90
	CO.........	4,07	3,08	92,3	90-94
	He.........	2,95	2,95	61,6	61,5
$(\sqrt{2})^4 x^2 y N$.	H_2 (**).......	(a) 3,26	2,52	63,6	61,2-70
		(b) 3,32	2,58	68,5	

(*) En supposant toutes les liaisons H rompues.
(**) (a) avec $R_H = 1,26$ Å ; (b) avec $R_H = 1,29$ Å.



Pour rayon de Van der Waals de l'atome d'hydrogène, nous avons choisi la valeur de Mack : $R_H = 1,29$ Å. On vérifie facilement qu'on a

$$V_c = m v_c + a,$$

m étant le nombre d'atomes de carbone et a, une constante additive qui provient de la présence des deux groupes méthyl extrêmes :

$$a = \frac{2,016}{0,234} = 8,6 \text{ cm}^3.$$

Pour $m = 6$ (C_6H_{14}), on trouve la valeur expérimentale : 368 cm³.

2. *Carbures aromatiques : Benzène.* — Si l'on suppose que les protons sont situés dans le plan du noyau, on trouve, en prenant pour R_H la valeur de Mack :

$$x = 2(1,40 + 1,08 + 1,29) = 7,54 \text{ Å}.$$

Si, d'autre part, on calcule l'épaisseur y de la molécule à partir du volume critique expérimental : 256,5 cm, en posant $V_c = 2\,x^2\,y\text{N}$ on trouve $y = 3,74$ Å. L'étude du benzène cristallisé et des hydrocarbures aromatiques par la diffraction X, donne $y = 3,70 \pm 0,05$ Å.

Remarque. — Si, partant des volumes molaires critiques expérimentaux des composés hydrogénés minéraux et organiques, on calcule le rayon de Van der Waals de l'atome d'hydrogène en appliquant la relation : $V = (\sqrt{2})^n\,x^2\,y\,\text{N}$, on a

Corps...	H_2O.	ClH.	H_2.	PH_3.	CH_2.	C_2H_2.	C_6H_6.
R_H......	1,26	1,27	1,26-29	1,29	1,29	1,29	1,29

R_H paraît donc osciller dans l'intervalle étroit 1,26 — 1,30 Å. Pauling, qui adopte la valeur moyenne 1,2 Å, admet les limites 1,08-1,34 Å.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(Collège Scientifique d'Arsonval, Limoges.)

PHOTOCHIMIE. — *Action favorisante de la lumière sur la réaction de certaines amines avec la ninhydrine.* Note (*) de MM. **Eugène Neuzil**, **Jacques Josselin** et **Jean-Christian Breton**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les amines de type (R, R′) CH—NH_2, dans certaines conditions expérimentales, ne donnent aucune réaction colorée avec la ninhydrine lorsque le mélange réactionnel est maintenu à l'obscurité; l'exposition à la lumière entraîne l'apparition du pourpre de Ruhemann.

L'hydrate d'indane-trione-1.2.3 (ninhydrine), en solution aqueuse, réagit à chaud avec les aminoacides et d'autres composés aminés en donnant naissance à l'anion, fortement coloré, de la dicétohydrindylidène-dicétohydrindamine ([1]) ou « pourpre de Ruhemann » ([2]). Nous avons noté précédemment ([3]), ([4]) qu'en présence de faibles concentrations en ninhydrine et en composé aminé, la réaction colorée se produit à la température du laboratoire (21° C) si l'on ajoute au milieu réactionnel tamponné divers alcools, en particulier de l'alcool butylique tertiaire; toutefois, dans ces conditions expérimentales, les amines primaires de type (R, R′) CH—NH_2 ne donnent naissance à aucune coloration ([5]), ([4]) : c'est ainsi qu'une solution hydroalcoolique renfermant 75 % de triméthylcarbinol et dans laquelle on a dissout :

Sulfate de phényl-1-amino-2-propane	1,56 μM/ml
Ninhydrine	3,12 »
Phosphate monopotassique	8,33 »
Phosphate disodique	8,33 »

ne permet pas d'observer la formation de pourpre de Ruhemann même si le mélange réactionnel est gardé pendant plusieurs jours à la température ambiante et à l'obscurité. Si, au contraire, après quelques heures de séjour à l'obscurité, on porte le mélange à la lumière solaire, la réaction classique prend rapidement naissance et la couleur bleu violet du pourpre de Ruhemann est déjà nettement visible après 10 mn d'irradiation. La lumière solaire peut être remplacée par celle provenant d'une lampe à filament de tungstène ou d'un tube d'éclairage à fluorescence, par la lumière de Wood et par les rayons X.

La production de pourpre de Ruhemann, évaluée photométriquement, est proportionnelle à la durée de l'irradiation lumineuse et cesse lorsqu'on arrête cette dernière. Pour une même irradiation, l'effet photochimique dépend de la durée du séjour du mélange total à l'obscurité et de la température à laquelle cette incubation a été réalisée. Si l'on maintient à l'obscurité des mélanges ne contenant pas tous les produits réactionnels (solution aqueuse tamponnée de l'amine et de ninhydrine; solution aqueuse

tamponnée de l'amine et de triméthylcarbinol; solution aqueuse tamponnée de ninhydrine et de triméthylcarbinol) et qu'on les complète immédiatement avant de les irradier (en y ajoutant, respectivement, le triméthylcarbinol, la ninhydrine ou l'amine), on ne note que des effets photochimiques minimes.

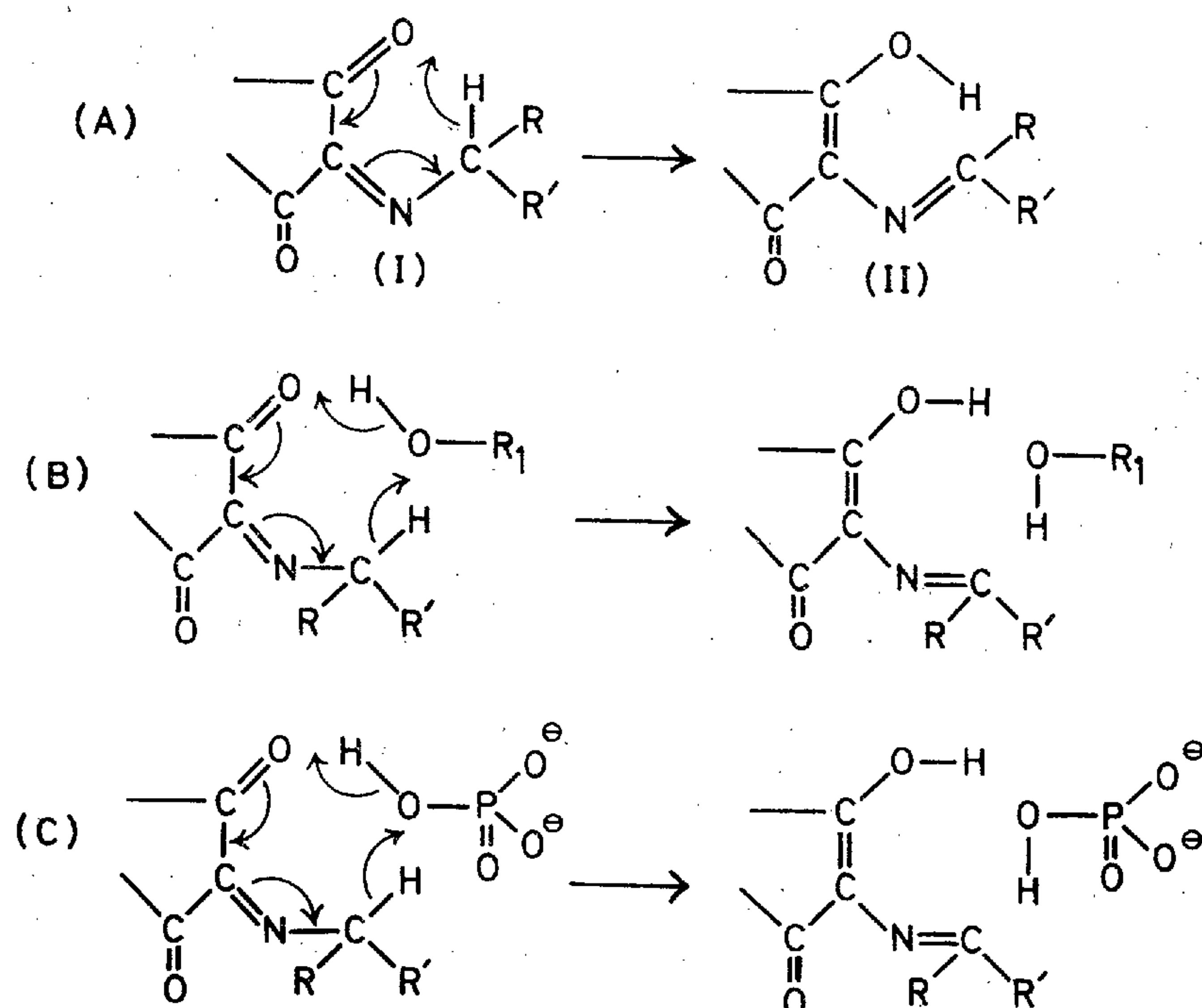
L'intensité de la réaction colorée déclenchée par la lumière dépend aussi de la teneur du mélange en alcool et de la structure de ce dernier composé : on retrouve ici les mêmes influences que celles déjà signalées en étudiant la réaction de la ninhydrine avec les acides aminés ([3]), ([4]). La présence des phosphates augmente l'intensité de la réaction photochimique, l'effet maximal se produisant pour la concentration M/960 de chacun des représentants du mélange équimoléculaire $PO_4H_2K+PO_4HNa_2$; l'effet favorable de tampons contenant diverses proportions de PO_4H_2K et de PO_4HNa_2 augmente avec la valeur de leur pH. Notons enfin que, toutes conditions étant égales, l'oxygénation du milieu réactionnel diminue l'intensité de la coloration tandis que l'effet photochimique se montre plus important lorsqu'on travaille sous azote.

L'action favorisante de la lumière peut également être mise en évidence sur papier filtre et trouve une intéressante application en chromatographie sur papier, permettant ainsi de distinguer les amines (R, R′) CH—NH_2, dont le spot coloré n'apparaît qu'après exposition à la lumière, des amines R—CH_2—NH_2 qui réagissent à l'obscurité.

L'effet photochimique que nous avons décrit ne s'applique qu'aux amines (R, R′) CH—NH_2; elles ne manifestent d'ailleurs pas toutes une réactivité identique vis-à-vis de la tricétone indanique, la présence dans la molécule de l'amine d'un noyau aromatique ou celle d'une longue chaîne aliphatique constituant des facteurs structuraux favorables. Les amines (R, R′, R″) C—NH_2 et les amines secondaires R—NH—R′ ne réagissent avec la ninhydrine pas plus après irradiation lumineuse qu'à l'obscurité. Par ailleurs, la lumière n'augmente pas la vitesse de production du pourpre de Ruhemann lorsque la ninhydrine réagit sur les acides aminés ou les amines de type R—CH_2—NH_2.

La genèse du pourpre de Ruhemann peut être expliquée par la formation initiale d'une cétimine (I), suivie d'une tautomérisation, probablement par transfert électronique circulaire ([6]), ([7]); le composé (II) ainsi produit s'hydrolyse et libère, sous sa forme énolique, la dicétohydrindamine qui, en se combinant à une nouvelle molécule de ninhydrine, donne directement le pourpre de Ruhemann. Avec une amine R—CH_2—NH_2, le départ électrofuge de l'atome d'hydrogène, qui conditionne la tautomérisation de (I, $R' = H$), serait favorisé par un processus d'hyperconjugaison; cet effet d'hyperconjugaison ne peut se produire lorsqu'il n'existe qu'un seul atome d'hydrogène sur l'atome de carbone voisin de l'atome d'azote. Pour les amines (R, R′) CH—NH_2, l'action de la lumière consisterait alors à permettre la dissociation protonique ([8]) de la cétimine; le

départ électrofuge du proton, plus facile en milieu alcalin, serait suivi secondairement de l'attaque électrophile du groupement carbonylé voisin.



(Le noyau benzénique de la molécule de ninhydrine n'a pas été représenté.)

L'action favorisante des alcools R_1—OH et des phosphates nous conduit à admettre que la réaction de prototropie emprunte ici, plutôt qu'un processus de type hexagonal (A), le transfert circulaire électronique octogonal (B) ou (C).

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) S. Ruhemann, *J. Chem. Soc.*, 99, 1911, p. 1486.
(2) D. A. MacFadyen, *J. Biol. Chem.*, 186, 1950, p. 1.
(3) E. Neuzil et J.-C. Breton, *Bull. Mém. École nat. Méd. Pharm. Dakar*, 5, 1957, p. 251.
(4) J.-C. Breton, *Thèse Doct. Méd.*, Bordeaux, 1957.
(5) E. Neuzil, J.-C. Breton et H. Plagnol, *Bull. Mém. École nat. Méd. Pharm. Dakar*, 7, 1959, p. 157.
(6) E. Neuzil, J.-C. Breton et H. Plagnol, *Rev. esp. Fisiol.*, 16, Suppl. III, 1960, p. 47.
(7) E. Neuzil, J.-C. Breton et H. Plagnol, *Bull. Mém. École nat. Méd. Pharm. Dakar*, 7, 1959, p. 195.
(8) Th. Förster, in *Photochemistry in the liquid and solid states*, 1 volume, 174 pages, J. Wiley and Sons Inc. édit., New York, 1960, p. 10.

(*Université de Dakar, Laboratoire de Biochimie médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude de la ségrégation de l'argent dans l'étain au cours du processus de la zone fondue.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Frédéric Montariol**, présentée par M. Georges Chaudron.

A l'aide des radioisotopes, les auteurs ont vérifié que l'efficacité de la zone fondue grâce à la stabilisation était proche de celle que prévoit la théorie.

Stewart et ses collaborateurs [1] avaient observé par autoradiographie la présence de bandes de forte et de faible concentration en polonium sur un échantillon de bismuth soumis à une solidification dirigée et avaient attribué ce phénomène aux fluctuations de la vitesse de déplacement de l'interface de solidification.

Nous avons également constaté ces bandes alternées de concentrations différentes sur l'autoradiographie d'un barreau d'étain contenant une trace d'argent radioactif (^{110}Ag de période 270 jours) après un passage de zone fondue à la vitesse de 0,5 cm/h (*fig.* 1).

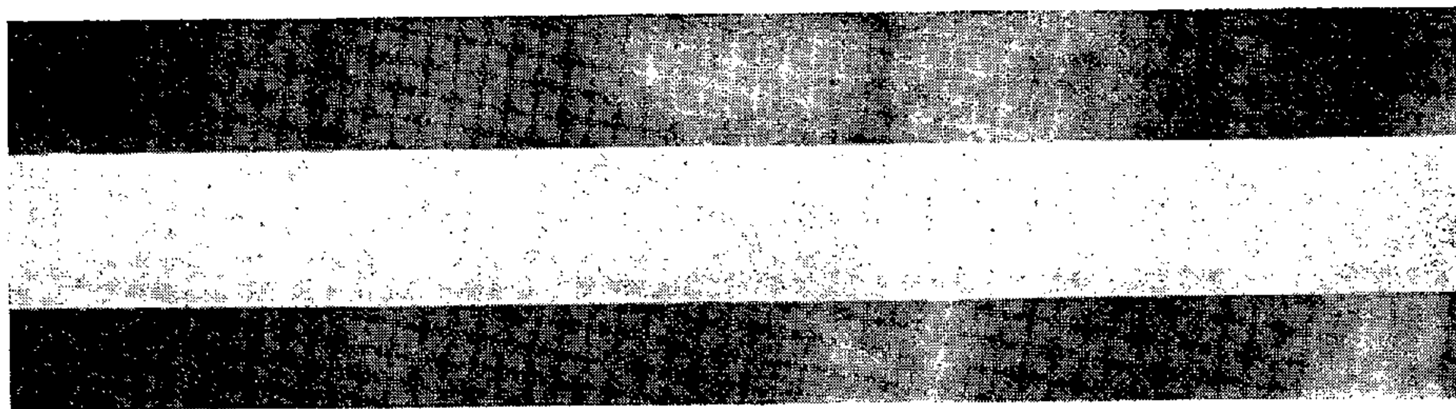


Fig. 1. — Autoradiographie après un passage de zone fondue « normale » (portion centrale du barreau).

Ayant noté une grande régularité dans le déplacement de l'interface de solidification de la zone fondue grâce à l'utilisation de notre dispositif de stabilisation [2], nous avons cherché à voir si elle se traduisait par une disparition des « bandes ».

Pour ce faire, nous avons effectué un passage de zone fondue stabilisée le long d'un barreau d'étain de 76 cm de longueur contenant une trace d'argent radioactif à la même vitesse de 0,5 cm/h. L'autoradiographie a bien montré l'absence de bandes (*fig.* 2).

Le noircissement constaté en tête de l'autoradiographie de la figure 2 correspond à la brusque solidification des trois premiers centimètres, phénomène qui est dû à la surfusion de l'étain.

Nous avons effectué d'autre part des prélèvements de métal sur les deux barreaux. La position de chacun des prélèvements est donnée dans les tableaux suivants par sa distance x à la tête du barreau et sa concentration en argent radioactif est exprimée par le rapport de son activité

à celle du métal de départ dont la valeur est prise égale à 100. Toutes les mesures de l'activité du rayonnement γ ont été effectuées au spectromètre sur des échantillons de formes voisines.

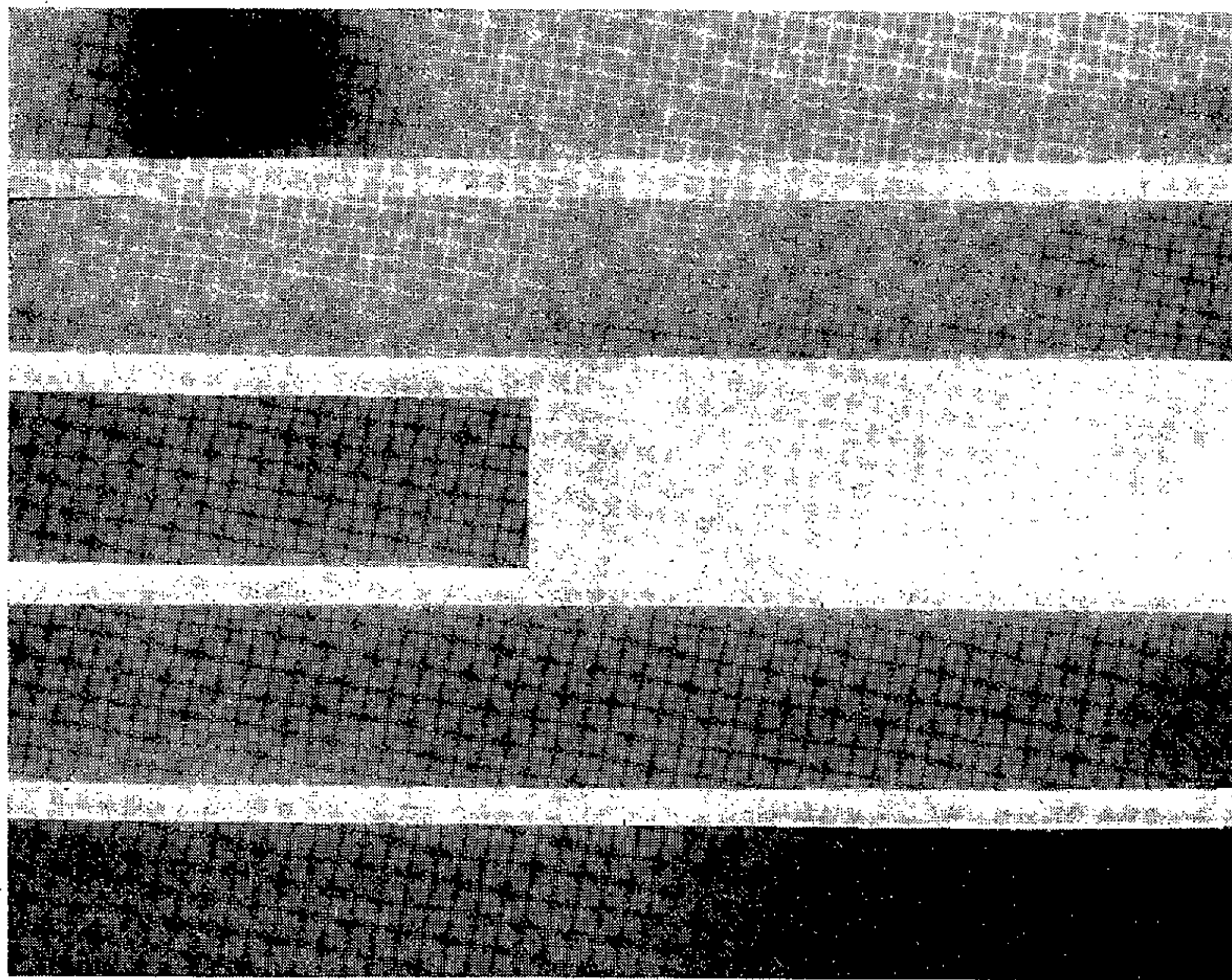


Fig. 2. — Autoradiographie après un passage de zone fondue « stabilisée ».

Après un passage de zone fondue « normale » :

x (mm)........	9	56	185	247	370	556	640	664	704	760
Concentration...	140	6	11	16	34	14	24	70	54	4 600

Après un passage de zone fondue « stabilisée » :

x (mm)........	5	100	200	300	400	500	600	700	750	760
Concentration...	87	7	9	14	18	26	32	40	2 500	–
Z (mm)........	85	55	68	67	65	57	54	91	–	–
$K_p.10^3$.........	860	28	24	28	28	31	31	37	–	–

On peut observer la régularité de la croissance de la concentration en argent dans le barreau soumis à la zone fondue « stabilisée ». Ceci nous a amenés à penser qu'on pouvait calculer le coefficient de partage effectif K_p de l'argent entre l'étain à l'état solide et à l'état fondu.

Pour ce faire, nous avons utilisé la formule de Pfann ([3]) qui exprime la valeur de la concentration C au point d'abscisse x en fonction de la concentration C_0 du métal de départ, du coefficient de partage K aux concentrations considérées et de la longueur Z de la zone fondue :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - K)\, e^{-\frac{Kx}{Z}}$$

valable pour $0 \leqq x < 669$ mm.

Pour la fin du barreau nous avons établi la formule suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \left[1 - (1 - K)\, e^{-\frac{K(d-L)}{L}}\right] \frac{(d-x)^{K-1}}{L},$$

où L est la largeur de zone fondue au moment où son interface de fusion atteint la queue du barreau, d étant la longueur totale de ce dernier. Dans les calculs, nous avons donné à la longueur de zone la valeur qu'elle avait effectivement lorsque son interface de solidification se trouvait à l'aplomb du prélèvement.

Le tableau nous montre que la valeur du coefficient de partage K_p n'est que deux à trois fois plus élevée que celle trouvée à la température de l'eutectique, eutectique qui correspond à une concentration de 4 % en argent c'est-à-dire trois mille fois plus importante que celle de l'alliage utilisé. La constance de la valeur trouvée pour K_p montre que le dispositif proposé tend à donner à la zone fondue son efficacité théorique.

Les valeurs élevées de la concentration et de K_p en tête du barreau sont dues à la solidification rapide lors de la cessation de la surfusion, phénomène que l'autoradiographie avait déjà décelé.

Après cinq passages de zone fondue stabilisée nous avons obtenu les résultats suivants :

x (mm)	30	80	130	180	230	280	330	380	
Concentration	0,025	0,035	0,033	0,030	0,030	0,036	0,043	0,041	
x (mm)	430	480	530	580	630	650	680	717	733
Concentration	0,047	0,055	0,068	0,072	0,32	0,67	21,1	43,5	63,6

On voit que la concentration en argent sur la première moitié du barreau est plus de 2 500 fois plus faible que celle du métal de départ, cette dernière valeur n'étant pas encore égalée à 27 mm de la queue.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) M. T. Stewart, R. Thomas, K. Wauchope, W. C. Winegard et B. Chalmers, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 657.

(2) R. Reich et F. Montariol, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2941.

(3) W. G. Pfann, *J. Metals*, 4, 1952, p. 747.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Rupture d'une liaison à l'intérieur du complexe de transition organo-métallique : cations actifs et antagonistes.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les réactions enzymatiques activées par des cations métalliques se font toujours selon le même processus : 1° Formation d'un complexe ionique entre un substrat anionique dipolaire et un cation à champ cationique élevé ou d'un complexe covalent entre un substrat amphotère et un cation appartenant aux métaux transition. 2° Le cation provoque une redistribution des charges, variant avec les propriétés physicochimiques de ce cation en compétition avec celles des atomes du coordinat. Le cation actif a généralement six directions de liaison selon trois axes perpendiculaires. L'attraction de ce cation s'exerce donc à la fois sur les électrons π et σ des atomes situés dans les plans formés par ces axes. Ceci est surtout effectif sur les atomes de coordination. 4° Pour qu'il y ait rupture de liaison entre deux atomes A et B du substrat, il faut qu'il se produise une *dissociation de résonance seulement entre ces deux atomes.* Mais au cours de cette dissociation de la résonance dans la molécule de substrat, il n'y a pas que la liaison π qui est rompue comme cela serait si A et B restaient négatifs ou neutres. Dans la redistribution des charges. les deux atomes A et B de la liaison considérée ont été dépossédés d'une grande partie de leur charge d'où résulte une forte répulsion entre ces atomes. Cette répulsion provoque un allongement de la liaison σ pouvant aller jusqu'à la rupture. Il y a donc rupture de la liaison ($\sigma + \pi$) donnant deux molécules.

Dans cette Note est donné une partie d'une étude théorique portant sur la rupture de certaines liaisons d'importance biologique : C=N (liaison peptidique), C—C (dans la décarboxylation), P=O (ATP), P=N (phosphocréatine), O=O (par les enzymes respiratoires).

On étudie le mécanisme de la réaction à l'intérieur du complexe de transition par le calcul des différences d'énergie potentielle entre les états successifs.

A. On calcule la répartition des charges sur les atomes du complexe pour savoir, s'il doit y avoir une rupture, entre quels atomes consécutifs fortement positifs elle peut se produire.

B. On calcule si possible l'énergie de dissociation de la liaison A—B dans la molécule libre. En général l'ordre de liaison la situe entre une liaison simple et une double liaison idéales. Pour provoquer la rupture de la liaison ($\sigma + \pi$) il faut donc fournir cette quantité d'énergie ou alors que dans le complexe de transition puisse se produire une chute de potentielle équivalente.

C. Mais d'abord dans la formation du complexe de transition métal-substrat, il se produit une délocalisation plus ou moins grande des électrons mobiles sur le cation central, qui a pour effet de stabiliser plus ou moins

le complexe. On calcule la différence d'énergie de résonance entre l'état initial molécule libre et l'état complexe de transition métal-substrat. Il faut que cette différence d'énergie soit suffisante pour que le complexe se forme, mais qu'elle reste faible pour que le cation se dissocie rapidement des produits formés après la réaction. *Donc plus cette différence d'énergie est faible plus la vitesse se réaction est grande.*

D. On peut calculer l'énergie de dissociation de résonance de la liaison A-B si cette liaison est la seule appauvrie de ses charges dans la formation du complexe de transition. Elle est donnée par la différence entre l'énergie de délocalisation dans le complexe de transition métal-molécule substrat et la somme des énergies de délocalisations dans les deux parties du complexe après dissociation de la résonance sur la liaison A=B. Si cette somme des énergies des parties dissociées est plus basse que celle de la molécule, la dissociation se fait spontanément dans le complexe.

E. Enfin on peut connaître l'énergie de dissociation totale ($\sigma + \pi$) après la réaction si l'on connaît la structure des molécules formées. Le plus souvent il s'agit d'une hydrolyse.

1. Rupture de la liaison peptidique. — L'action comparée des cations actifs dans la rupture de la liaison peptidique a déjà été donnée [1]. Mais on peut comparer l'action des cations actifs à celle des cations inhibiteurs.

Dans la molécule de peptide libre, quatre électrons sont délocalisés sur les atomes N, C, O de la liaison peptidique. Dans la formation d'un complexe de coordination avec un cation métallique, une plus ou moins grande partie de la charge de N est délocalisée sur le cation métallique suivant l'électronégativité de celui-ci. N récupère une partie de cette charge aux dépens de la liaison CN.

Les deux atomes C et N fortement positifs se repoussent alors que l'attraction entre C^+ et O^- augmente. La longueur de la liaison CO diminue alors que la liaison CN s'allonge.

On peut comparer l'effet d'un cation actif : Mn^{2+} avec un qui ne l'est peu : Cr^{2+} et un inhibiteur : Ag^{2+}.

A. *Calcul des charges :*

	N.	C.	O.	M^{2+}.
Molécule libre..........	+0,56	+0,06	−0,675	−
Complexe Cr^{2+}.........	+0,367	+0,694	−0,723	−0,362
» Mn^{2+}........	+0,361	+0,698	−0,743	−0,311
» Ag^{2+}.........	+1,104	+0,644	+0,252	−1,999

Peu de différence dans la distribution des charges entre Cr^{2+} et Mn^{2+}. Par contre Ag^{2+} capte une paire d'électrons, ce qui rend les trois atomes de la liaison peptidique positifs. La dissociation de la résonance porte alors à la fois sur les deux liaisons CN et CO.

B. L'énergie de la liaison CN dans la molécule libre a été calculée à partir de l'ordre de liaison. Elle est d'environ 90 kc. Il faut donc que le

complexe de transition provoque dans la réaction une chute de potentiel d'au moins 90 kc.

C. La différence d'énergie qui stabilise le complexe de coordination métalsubstrat est de : 50,29 kc pour Cr^{2+}, de 35,76 kc avec Mn^{2+} et 100 kc avec Ag^{2+}. Le complexe le moins stable est celui formé avec Mn^{2+}, c'est donc lui qui peut donner la plus grande vitesse de réaction.

D. L'énergie de dissociation de la liaison $(\sigma + \pi)$ est à l'aide de

Cr^{2+}.	Mn^{2+}.	Ag^{2+}.
64,4 kc	94,31 kc	48,55 kc

L'action de Cr^{2+} est donc insuffisante. Celle de Ag^{2+}, comme nous a montré le calcul des charges, porte à la fois sur les deux liaisons CN et CO. Les deux liaisons s'allongent mais il n'y a pas de rupture. De plus, le cation recevant une paire d'électrons forme un complexe très stable. Ag^{2+} peut donc prendre la place de cations actifs et former des complexes inertes inhibant la réaction.

2. Décarboxylation. — Activité de Mg^{2+} et Mn^{2+} sur l'acide oxalo-acétique.

A. *Calcul des charges :*

	O.	CO.	CO.	CH_2.	CO.	O.	M^{2+}.
Molécule libre............	—0,22	+0,01	+0,30	—0,11	—0,03	+0,05	–
Complexe Mg^{2+}..........	—0,22	+0,09	—0,72	+0,9	+0,03	+0,08	—0,15
» Mn^{2+}..........	—0,15	+0,14	—0,71	+0,9	+0,12	+0,11	—0,4

D'après ces résultats, la rupture doit se produire entre CH_2 et le groupement carboxyle.

B. Dans la formation du complexe de transition, la différence d'énergie de délocalisation est de 19 kc dans le cas de Mg^{2+} et de 61,3 kc pour Mn^{2+}. Mg^{2+} donne donc un complexe moins stable donc une vitesse de réaction plus grande que Mn^{2+}.

C. On donne pour C—C la valeur 81 et 146 kc pour C=C. L'énergie de dissociation de CC dans la molécule d'acide oxaloacétique libre est d'environ 92 kc.

D. Dans le complexe de transition on obtient une chute de potentiel de 94 kc avec Mg^{2+} et 101,3 kc avec Mn^{2+}. L'un ou l'autre de ces cations doit donc activer la décarboxylation de l'acide oxaloacétique.

3. Transphosphorylation. — L'étude a été faite sur les kinases activées par Mg^{2+}. Le calcul des charges a été donné ainsi que l'énergie de dissociation de résonance entre les deux groupements phosphates terminaux de l'ATP. Elle est de 55,56 kc.

Dans un complexe ou ADP et P $\sim$ sont en présence, on peut reformer la liaison et la résonance entre ADP et P pour donner l'ATP en fournissant cette énergie dans une réaction couplée.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) *Cahiers de Physique* (sous presse).

GÉNIE CHIMIQUE. — *Étude hydrodynamique d'une colonne à garnissage traversée par deux fluides à contre-courant.* Note de MM. **Lucien Vigliecca** et **Jean Gosse**, présentée par M. Gustave Ribaud.

De nombreuses expériences ont été entreprises concernant le fonctionnement hydrodynamique des colonnes à garnissage à l'intérieur desquelles circulent deux fluides — une phase continue en mouvement forcé, et, à contre-courant, une phase dispersée en gouttelettes se déplaçant par gravité — mais ces études avaient presque toutes pour but de définir les conditions d'apparition du phénomène d'engorgement. Nous avons cherché à compléter et à interpréter les résultats expérimentaux de Pratt [1] et ses collaborateurs en ce qui concerne le mouvement des phases tel qu'il est établi dans le cas du fonctionnement normal.

Supposons la phase liquide continue de masse spécifique ρ_C en mouvement forcé descendant, tandis que la phase liquide dispersée de masse spécifique ρ_D se déplace en sens inverse. Soient U_C et U_D les débits-volumes de chacun des fluides. Désignons par x le rapport du volume occupé par les gouttes libres de phase dispersée au volume total occupé par les deux fluides DT, on peut définir une masse spécifique moyenne $\rho_M = x\,\rho_D + (1 - x)\,\rho_C$. Cette notion de fluide unique équivalent s'appuie sur le fait que le garnissage entretient la dispersion des gouttelettes et que le système est équivalent à une suspension d'un fluide dans l'autre. Si les deux phases étaient sans mouvement organisé on obtiendrait la relation (hydrostatique) : $\rho_C\, g\, \Delta H_0 = xg\, \Delta\rho\, Z$ entre la dénivellation ΔH_0 dans les tubes et $\Delta\rho = \rho_C - \rho_D$. Lorsque les deux fluides circulent à contre-courant les surfaces libres des liquides dans les tubes piézométriques se stabilisent à des niveaux différents distants de ΔH et

$$\rho_C\, \Delta H = x\, \Delta\rho\, Z + F. \tag{1}$$

Le terme F représente la contribution du mouvement relatif des deux fluides. Il est nul lorsque les deux fluides sont en repos statistique, augmente avec un accroissement de débit de phase continue et décroît avec une augmentation du débit de phase dispersée ; fonction croissante du débit U_C et fonction décroissante du débit U_D, il peut être considéré comme la différence :

$$F = -x\, \Delta P_D + (1 - x)\, \Delta P_C,$$

ΔP_C et ΔP_D étant les pertes irréversibles d'énergie par unité de volume dues respectivement à la phase continue et à la phase dispersée. Si nous supposons que le régime d'écoulement est laminaire à travers un milieu poreux, la relation de Darcy peut être mise sous la forme

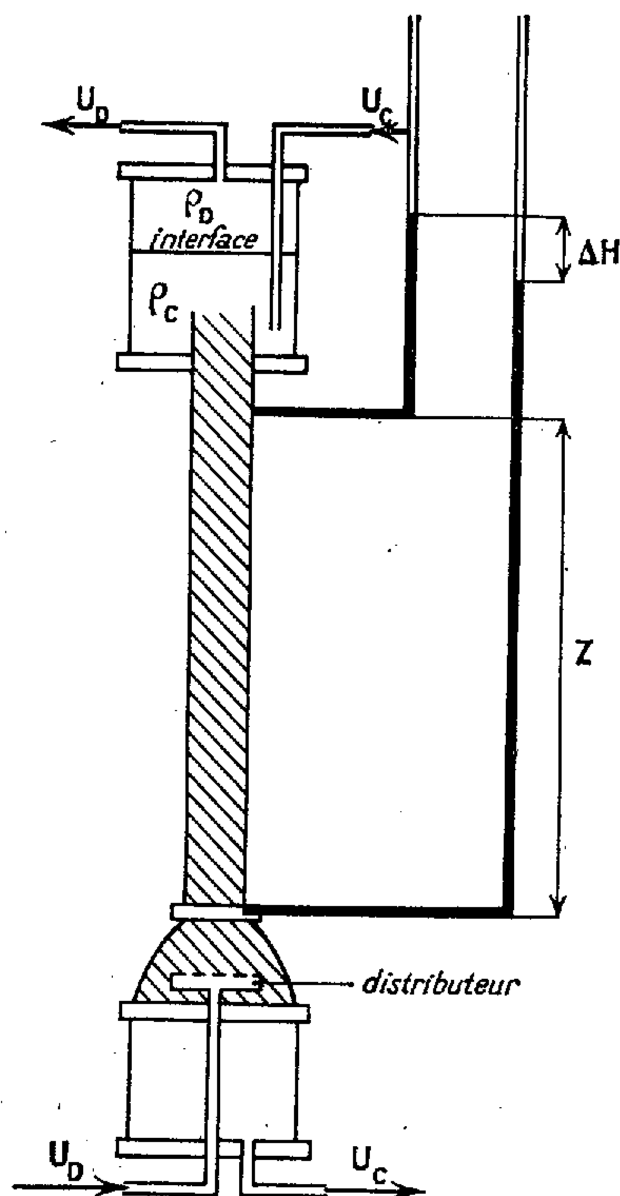
$$\Delta P = \frac{K}{8g}\, \mu\, u_m \frac{Z}{d_1^2}, \tag{2}$$

ΔP, perte de charge; μ, viscosité; d_1, diamètre hydraulique et u_m, vitesse débitante; K, constante qui dépend de la porosité du milieu. La vitesse de cette phase à l'intérieur de la colonne est donnée par le rapport du débit U_D à la section droite de passage des gouttes *esx* (*e*, porosité du garnissage et *s*, section droite de la colonne). En portant la valeur $u_m = U_D/esx = u_D/ex$ dans la relation (2) nous obtenons

$$\Delta P_D = \frac{K_1}{8g}\mu_C \frac{Z}{d_1^2}\frac{u_D}{ex}.$$

En ce qui concerne la phase continue le régime d'écoulement forcé peut devenir turbulent et nous écrirons le terme ΔP_C sous la forme

$$\Delta P_C = \alpha\frac{u_C}{e(1-x)} + \beta\frac{u_C^2}{e^2(1-x)^2}.$$



En portant ces deux expressions dans la relation (1), nous obtenons

$$\rho_C\,\Delta H = x\,\Delta\rho\,Z - x\frac{K_1}{8g}\mu_C\frac{Z}{d_1^2}\frac{u_D}{ex} + (1-x)\,\alpha\frac{u_C}{e(1-x)} + (1-x)\,\beta\frac{u_C^2}{e^2(1-x)^2},$$

soit en conservant la partie principale ($x \ll 1$) du dernier terme

$$\rho_C\,\Delta H = x\,\Delta\rho\,Z - x\frac{K_1}{8g}\mu_C\frac{Z}{d^2}\frac{u_D}{ex} + \alpha\frac{u_C}{e} + \beta\frac{u_C^2}{e^2}.$$

Les vitesses débitantes sont liées par la relation $u_D/ex + u_C/ey = u_0$, u_0 représente la vitesse relative d'ascension de la phase dispersée par

rapport à la phase continue : on peut admettre que u_0 est constant pour une colonne et des fluides donnés. En particulier, u_0 est la vitesse d'ascension des gouttes à débit de phase continue nul. Le facteur y est la fraction de section de passage offerte à la phase continue. Pratt suppose y indépendant de x. En tenant compte de la dernière relation, nous obtenons

$$\rho_C \Delta H = x\left[\Delta\rho Z - \frac{K_1}{8g}\mu_C \frac{Z}{d_1^2}\left(u_0 - \frac{u_C}{ey}\right)\right] + \alpha\frac{u_C}{e} + \beta\frac{u_C^2}{e^2}.$$

Le terme $\alpha(u_C/e) + \beta(u_C^2/e^2)$ correspondant à $x = 0$, c'est-à-dire lorsque la phase continue circule seule dans la colonne a déjà été analysé par de nombreux auteurs. Si nous écrivons ce terme sous la forme proposée par Ergun [2], la relation précédente s'écrit

$$(3) \qquad \rho_C \Delta H = x\left[\Delta\rho Z - \frac{K}{8g}\mu_C \frac{Z}{d^2}\left(u_0 - \frac{u_C}{ey}\right)\right] + \frac{5}{g}\frac{(1-e)^2}{e^3}a^2\mu_C Z u_C + \frac{0,29}{g}\frac{1-e}{e^3}a\rho_C Z u_C^2$$

dans laquelle u_0 peut être calculé à partir de la pente de la droite $x = u_D/eu_0$ pour $U_C = 0$, d est le diamètre des anneaux Raschig constituant le garnissage et a leur surface spécifique. Lorsque le régime d'écoulement de la phase continue est lent, le terme en u_C^2 est négligeable devant les autres.

La relation (3) obtenue par voie théorique suppose que le garnissage présente une porosité constante dans toute la section de la colonne, c'est-à-dire pratiquement lorsque son diamètre est au moins égal à huit fois le diamètre des anneaux.

Nous avons fait des expériences en utilisant l'eau en phase continue et les liquides suivants en phase dispersée : éther isopropylique, méthylisobutylcétone, benzène. Nos expériences ont montré dans tous les cas la variation linéaire de ΔH en fonction de la retenue de colonne x, pour une vitesse débitante u_C constante et ceci même près de l'engorgement. Ce résultat qui est très général puisque nous l'avons aussi bien vérifié à partir du dépouillement des expériences de Pratt et ses collaborateurs n'a pas été signalé jusqu'à ce jour. Nos résultats expérimentaux obtenus sur une colonne verticale de 5 cm de diamètre et de 1 m de hauteur remplie d'anneaux Raschig de 0,64 cm de diamètre, sont convenablement représentés par la relation (3) en choisissant $K = 16\,900$ et $0,2 < y < 0,3$.

(1) F. R. Dell et H. R. C. Pratt, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 29, 1951, p. 89; R. Gayler et H. R. C. Pratt, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 29, 1951, p. 110; R. Gayler, N. W. Roberts et H. R. C. Pratt, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 31, 1953, p. 57.

(2) Sabri-Ergun, *Chem. Eng. Progress*, 48, 1952, p. 89.

(Laboratoire de Génie chimique, Faculté des Sciences, Nancy.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure d'un spinelle du titane trivalent.* Note de MM. **André Lecerf** et **Antoine Hardy**, transmise par M. Paul Pascal.

Un spinelle de formule $MnTi_2O_4$ est obtenu par action à 1400° C du manganèse en excès sur le dioxyde de titane. Le paramètre a été précisé ($a = 8{,}600 \pm 0{,}002$ Å); une étude radiocristallographique montre que $MnTi_2O_4$ est proche du type normal. A notre connaissance aucun spinelle du titane trivalent n'avait été préparé jusqu'ici.

Les publications relatives aux composés ternaires oxygénés du titane trivalent sont en nombre limité : l'oxyde Ti_2O_3 est en effet particulièrement sensible à l'oxydation; il est peu réactif par ailleurs avec d'autres oxydes. Bertaut et Blum [1] obtiennent, par électrolyse ignée d'un bain de TiO_2 et de $CaCl_2$, un titanite $CaTi_2O_4$ orthorhombique, dont ils déterminent la structure; le même composé est préparé par Bright, Rowland et Wurm [2] par électrolyse du titanate $CaTiO_3$ dans $CaCl_2$ fondu. Halla [3] affirme, sans en fournir d'ailleurs de preuve analytique, avoir obtenu une phase $FeTi_2O_4$ par action d'un oxyde de titane mal défini sur l'oxyde FeO.

Parmi les oxydes qui se sont avérés réagir difficilement avec Ti_2O_3 se trouve l'oxyde de manganèse MnO. La position du manganèse dans l'échelle des réducteurs permettait toutefois d'espérer la formation simultanée, par action du métal sur TiO_2, de Ti_2O_3 et de MnO sous des formes très réactives.

Nous avons donc fait réagir l'oxyde TiO_2 avec un excès de manganèse (au moins 6 Mn pour 1 TiO_2). Après 40 h de chauffe à 1 000° C et élimination du manganèse résiduel par lavage à l'acide chlorhydrique, le spectre Debye-Scherrer indique la présence de Ti_2O_3, de MnO et d'une phase nouvelle de type cubique à faces centrées. Lorsque le traitement thermique a été effectué à 1 400° C pendant 5 h, le spectre ne comporte ni Ti_2O_3 ni MnO, seule subsiste la phase inconnue.

Le produit, de couleur noire, est attaqué au pyrosulfate et mis en solution sulfurique. Après séparation, le titane est dosé sous forme de rutile et le manganèse à l'état de pyrophosphate, l'oxygène est obtenu par différence. La composition correspond sensiblement à la formule $MnTi_2O_4$:

	% exp.	% théor.
Mn...........................	25,6	25,6
Ti...........................	43,0	44,6
O...........................	31,4	29,8

Nous en déduisons le schéma global :



$$2\,TiO_2 + Mn = MnTi_2O_4.$$

Toutes les raies du spectre de poudre s'indexent dans le système cubique à faces centrées; la valeur du paramètre, déterminée à partir des grands angles de diffraction, est

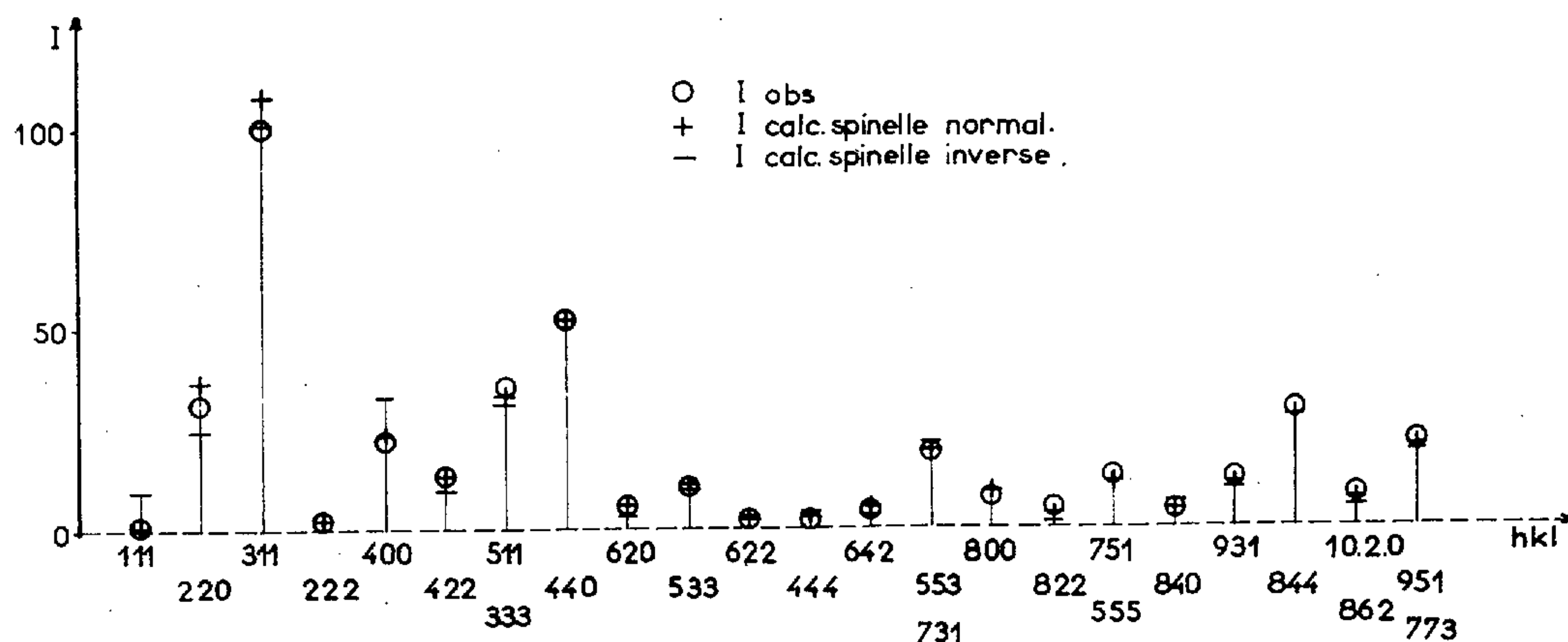
$$a = 8{,}600 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Toutes les raies observées satisfont aux conditions d'existence du groupe d'espace Fd 3 m (indices de même parité et raies d'indice 0 k l telles que $k + l = 4n$).

La masse spécifique, mesurée au picnomètre avec le monobromobenzène ($\rho = 4{,}37 \pm 0{,}05$ g/ml), et le volume de la maille imposent à celle-ci huit motifs $MnTi_2O_4$.

$MnTi_2O_4$ a donc une structure spinelle.

En vue de déterminer la position des cations dans l'empilement compact des atomes d'oxygène, nous avons messuré l'intensité des raies Debye-Scherrer obtenues avec anticathode de cuivre et filtre de nickel. La mesure a été effectuée sur l'enregistrement photographique du spectre au microdensitomètre Vassy. Les intensités observées ont été comparées à celles que donne le calcul pour un spinelle de même formule soit de type normal, soit de type inverse (*fig.*).



Selon une méthode proposée récemment par Huber (¹) la raie 440 a été choisie comme raie étalon et la comparaison a particulièrement porté sur les couples 400/220, 422/400 et 422/440; des trois valeurs la dernière est la plus importante, parce que liée exclusivement au taux d'inversion :

	Norm.	Expér.	Inv.
$\frac{I_{400}}{I_{220}}$	0,61	0,68	1,33
$\frac{I_{422}}{I_{400}}$	0,59	0,62	0,28
$\frac{I_{422}}{I_{440}}$	0,25	0,25	0,17

Nous en concluons que le spinelle obtenu est sensiblement de type normal; la valeur exacte de son taux d'inversion, en tout état de cause nulle ou proche de zéro, n'a pu faire l'objet d'une détermination plus précise tant en raison de l'appareillage utilisé que de la proximité des facteurs atomiques de structure du titane et du manganèse.

Ce résultat ne saurait nous surprendre, le rayon de l'ion manganèse divalent étant légèrement inférieur à celui du titane trivalent; d'autre part Ti^{3+} et Mn^{2+} ont respectivement tendance à prendre les coordinences 6 et 4.

$MnTi_2O_4$ est à notre connaissance le premier spinelle du titane trivalent mis en évidence et étudié. Il semble également le premier composé ternaire oxygéné du titane trivalent préparé par voie chimique.

(1) E. F. BERTAUT et P. BLUM, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 121.
(2) N. F. H. BRIGHT, J. F. ROWLAND et J. G. WURM, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 3-492 et 495.
(3) F. HALLA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 184, 1929, p. 421 et 427.
(4) M. HUBER, *Thèse*, Paris, 1958.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les borures de gallium; le borure* GaB_{12}. Note de MM. **André Chrétien** et **Paul Lavéant**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le borure GaB_{12} est obtenu par union des deux corps simples, de 1200 à 1300°, en ampoule scellée, sous vide. Identification de ce borure par dosages chimiques des deux éléments et par spectre Debye-Scherrer.

Certains caractères physiques du gallium (grande fusibilité, volatilité relative aux températures nécessaires, contraction à la fusion) compliquent la recherche des combinaisons données par ce métal avec un autre élément tel le bore. La préparation des mélanges des corps simples mis en jeu et le traitement réactionnel de ces mélanges nécessitent un mode opératoire particulier.

Nous obtenons les mélanges de gallium et de bore pulvérisé en broyant l'ensemble dans un mortier d'agate chauffé vers 100°; on évite ainsi la perte de gallium par formation d'un miroir sur les parois du creuset, qui se produit si la température est assez basse, au-dessous de 50° environ. Ces mélanges sont enfermés dans une ampoule en verre de silice, scellée ensuite sous vide, puis portée à la température choisie pendant un temps donné, qui peut atteindre une vingtaine d'heures à 1 300°.

Après l'expérience, l'ampoule est refroidie par arrêt du chauffage, puis ouverte pour examen du produit.

Le produit obtenu manifeste toujours la présence d'une même combinaison entre le gallium et le bore. Cette combinaison, identifiée par spectrographie X et par dosage chimique des deux éléments, est en proportion variable suivant les conditions de l'expérience : température, durée de chauffe, composition du mélange initial. Elle contient toujours du bore libre. Le rendement pour le bore combiné est très inférieur au rendement compté pour le gallium.

Le borure de gallium ainsi obtenu est séparé du bore libre pour analyse chimique, par attaque à l'eau régale sans addition d'eau. Il se dissout seul. Le gallium libre, éventuellement présent, est séparé au préalable, en portant le mélange à 1 200° sous vide entretenu, pendant un temps limité, ou par expulsion sous forte pression.

L'analyse chimique du borure dissous dans l'eau régale est faite par séparation des éléments, B comme anion borique et Ga^{3+}, à l'aide d'une résine (amberlite IR 120) échangeuse de cations. La solution d'attaque est amenée à pH 3 par addition de soude. La solution qui traverse la résine contient l'anion borique; elle est additionnée de mannitol, puis titrée par la soude en présence de rouge de méthyle. Le cation Ga^{3+} est élué par NO_3H, 4 N, puis dosé par colorimétrie en utilisant le complexe chélate formé par le sel disodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique

(« complexon III ») en présence de gallocyanine qui convient bien en milieu acide [1].

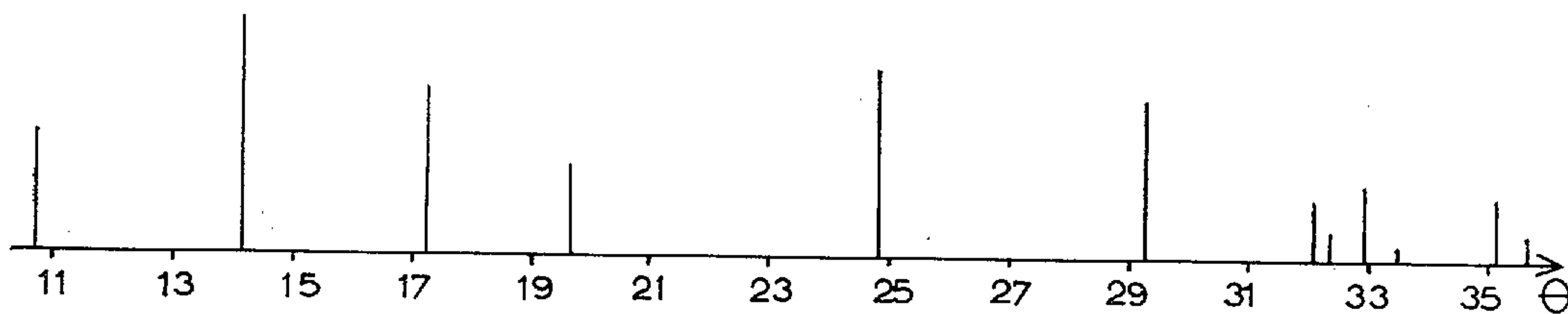
Les dosages ont porté sur cinq échantillons de la même phase radiocristallographique, provenant de préparations différentes utilisant des mélanges B-Ga en diverses proportions, à 1300°, mais pendant des temps variables. Ils s'accordent d'une manière satisfaisante permettant une conclusion sûre : le borure ainsi obtenu contient 12 atomes de bore pour un atome de gallium; cette disproportion explique le mauvais rendement en bore toujours observé.

Ce borure donne un très bon spectre Debye-Scherrer, relativement simple; les raies sont bien accusées et sans fond continu. Voici les distances interréticulaires, *d*, (en Å) : 4,10, 3,12, 2,58, 2,27, 1,90, 1,62, 1,451, 1,436, 1,414, 1,390, 1,334 et 1,319.

Ces données correspondent, d'après les abaques de Bunn, à une symétrie quadratique avec rapport $c/a = 0,374$; voici les valeurs de a pour chacune des dix raies indicées : 12,90, 12,95, 12,95, 12,95, 12,92, 12,92, 13,02, 12,93, 12,93 et 12,90, ce qui donne $a = 12,93$ Å et $c = 4,84$ Å.

La densité mesurée au pycnomètre, dans l'eau, avec un produit comprimé en pastille, est $d_{16°5}^{4} = 4,237$. Elle correspond à dix molécules par maille; densité calculée 4,13.

Le borure GaB_{12}, préparé et identifié par ce travail, est nouveau. Divers borures en B_{12}, connus et bien déterminés pour des éléments de transition, sont du type UB_{12}, cubique faces centrées. De larges incertitudes subsistent pour d'autres, comme MgB_{12} et surtout AlB_{12}; les auteurs en sont venus à considérer plusieurs composés pour un même type chimique et pour un même métal. Cette variété est attribuée généralement à des différences d'origine du bore utilisé.



GaB_{12}

La figure indique pour la phase considérée, la valeur relative de l'intensité des raies du spectre de diffraction X pour chaque valeur de l'argument θ correspondant. θ est donné par la relation $\lambda = 2\,d \sin\theta$, dans laquelle λ est la longueur d'onde de la raie K_α du cuivre.

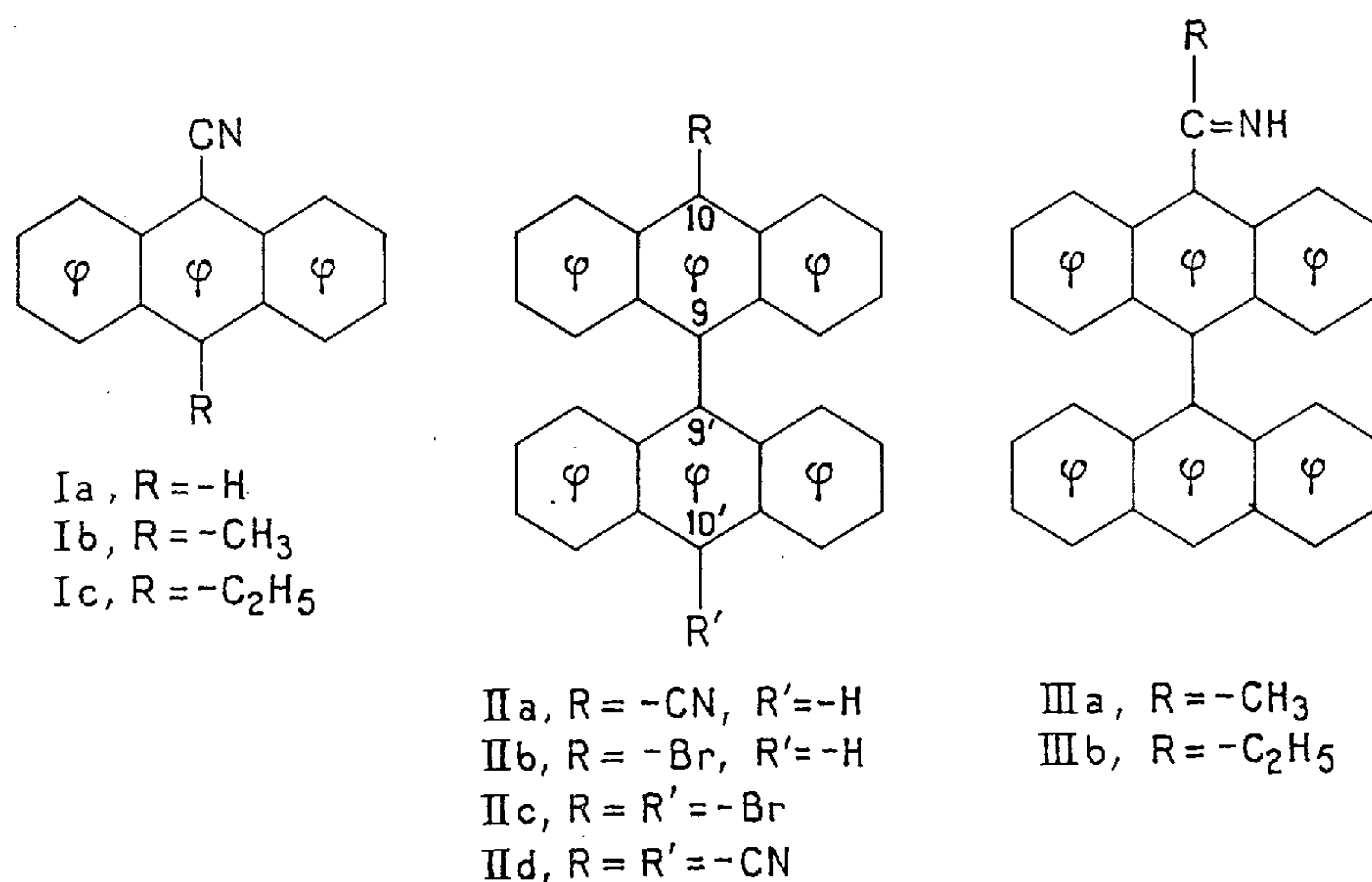
[1] G. W. C. Milner, *Analyst*, 80, 1955, p. 77.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens mixtes sur le cyano-*10 *dianthryle-*9.9′. Note [*] de MM. **Raymond Calas**, **Robert Lalande** et Mlle **Françoise Ricordeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Contrairement à ce qu'on observe avec le cyano-9 anthracène, on peut prévoir une réaction normale du cyano-10 dianthryle-9.9′ sur les organomagnésiens mixtes, ce qui est vérifié. Quelques nouveaux dérivés méso du dianthryle-9.9′ ont été synthétisés.

Deux d'entre nous ont signalé pour la première fois l'action anormale du cyano-9 anthracène (I *a*) sur un organomagnésien mixte. Ainsi, le bromure d'éthylmagnésium conduit, en particulier, à deux dihydrodimères du cyano-9 anthracène [1]. Suivant la nature de l'organomagnésien on obtient des réactions diverses [2] à [5], l'iodure de méthylmagnésium et les magnésiens aromatiques donnant la cétimine normale.



Si l'on remplace le cyano-9 anthracène par le cyano-10 dianthryle-9.9′ (II *a*) la réaction doit être normale. En effet, avec le cyano-9 anthracène, on peut expliquer la formation des dihydrodimères par une fixation du magnésien en 1-6 aux extrémités du système conjugué. Au contraire, avec (II *a*), on ne peut envisager :

— ni la fixation du type 1-6 (azote-carbone 9) à cause de l'empêchement stérique;

— ni l'addition du type 1-10 (azote-carbone 10′), car les deux cycles anthracéniques situés à 90° [6] ne sont pas conjugués.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons condensé CH_3MgI et C_2H_5MgBr avec le cyano-10 dianthryle-9.9′; dans les deux cas, on isole

l'imine attendue, c'est-à-dire l'(imino-10.1 éthyl)-10 dianthryle-9.9' (III *a*) (Rdt 93 %) ou l'(imino-10.1 propyl)-10 dianthryle-9.9' (III *b*) (Rdt 90 %).

Le cyano-10 dianthryle-9.9' n'étant pas connu, nous l'avons préparé à partir du dérivé bromé correspondant. Seul le dérivé dibromé avait été signalé ([7]), mais les auteurs n'indiquaient ni les conditions expérimentales, ni les caractéristiques du produit obtenu. Les dérivés monomésosubstitués du dianthryle sont très peu nombreux et, à notre connaissance, aucun d'entre eux n'a été obtenu directement à partir du dianthryle ([8]). Or, si la bromuration de l'anthracène s'effectue nécessairement suivant une réaction d'addition, on peut prévoir que le brome réagira sur le dianthryle suivant une réaction de substitution ([9]). Par conséquent, il doit être possible de synthétiser le bromo-10 dianthryle-9.9' (II *b*); effectivement, l'action à 0° du brome en proportion stœchiométrique sur une solution sulfocarbonique de dianthryle conduit à (II *b*) avec un rendement de 90 %.

Par action du cyanure cuivreux sur le bromo-10 dianthryle-9.9' dans la quinoléine à 250°, on obtient le cyano-10 dianthryle-9.9' avec un rendement de 88 %.

Nous avons également préparé le dibromo-10.10' dianthryle-9.9' (II *c*), soit à partir du dianthryle (Rdt 95 %), soit à partir de (II *b*) (Rdt 84 %) ainsi que le dicyano-10.10' dianthryle-9.9' (II *d*) par action du cyanure cuivreux sur (II *c*) (Rdt 87 %).

De nouvelles réactions anormales entre les organomagnésiens et divers nitriles mésoanthracéniques mésosubstitués ont été signalées ([9]), ([10]), ([11]). Un mécanisme concernant l'action de CH_3MgI et de C_2H_5MgBr sur le méthyl-9 cyano-10 anthracène (I *b*) et l'éthyl-9 cyano-10 anthracène (I *c*) sera prochainement développé.

Combinaisons préparées :

(II *a*) Jaune clair : F 306°. $C_{29}H_{17}N$, calculé %, C 91,82; H 4,49; N 3,69; trouvé %, C 91,30; H 4,60; N 3,80. M calculé 379; trouvé 384.

(II *b*) Jaune très clair : F 304°. $C_{28}H_{17}Br$, calculé %, C 77,6; H 3,93; Br 18,47; trouvé %, C 77,5; H 4,09; Br 18,56. M calculé 433; trouvé 445.

(II *c*) Jaune clair : F 345-346°. $C_{28}H_{16}Br_2$, calculé %, C 65,62; H 3,13; Br 31,25; trouvé %, C 66,23; H 3,14; Br 30,51. M calculé 512; trouvé 494.

(II *d*) Jaune vif : F vers 455°. $C_{30}H_{16}N_2$, calculé %, C 89,11; H 3,96; N 6,93; trouvé %, C 88,87; H 4,01; N 7,10. M calculé 404; trouvé 422.

(III *a*) Jaune très clair : F 250°. $C_{30}H_{21}N$, calculé %, C 91,14; H 5,32; N 3,54; trouvé %, C 91,38; H 5,36; N 3,32.

(III *b*) Jaune très clair : F 250°. $C_{31}H_{23}N$, calculé %, C 90,96; H 5,62; N 3,42; trouvé %, C 90,91; H 5,31; N 3,35.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) R. Calas et R. Lalande, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2239.

(2) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 787.

(3) R. Lalande et R. Calas, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1895.

(4) R. Lalande et R. Calas, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 283.

(5) R. Lalande et R. Calas, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1063.

(6) A. Magnus et F. Becker, *Chem. Abst.*, 45, 1951, p. 6038 *c*.

(7) C. Liebermann et A. Gimbel, *Berichte der deuts. Chem. gesell.*, 20, 1887, p. 1854; H. Sachse, *ibid.*, 21, 1888, p. 2512.

(8) V. I. Minaev et B. P. Fédorov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 61, 1929, p. 143.

(9) Mlle F. Ricordeau, *Thèse Doctorat* 3e *Cycle*, Bordeaux, 1960.

(10) G. Rio et B. Sillion, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 256.

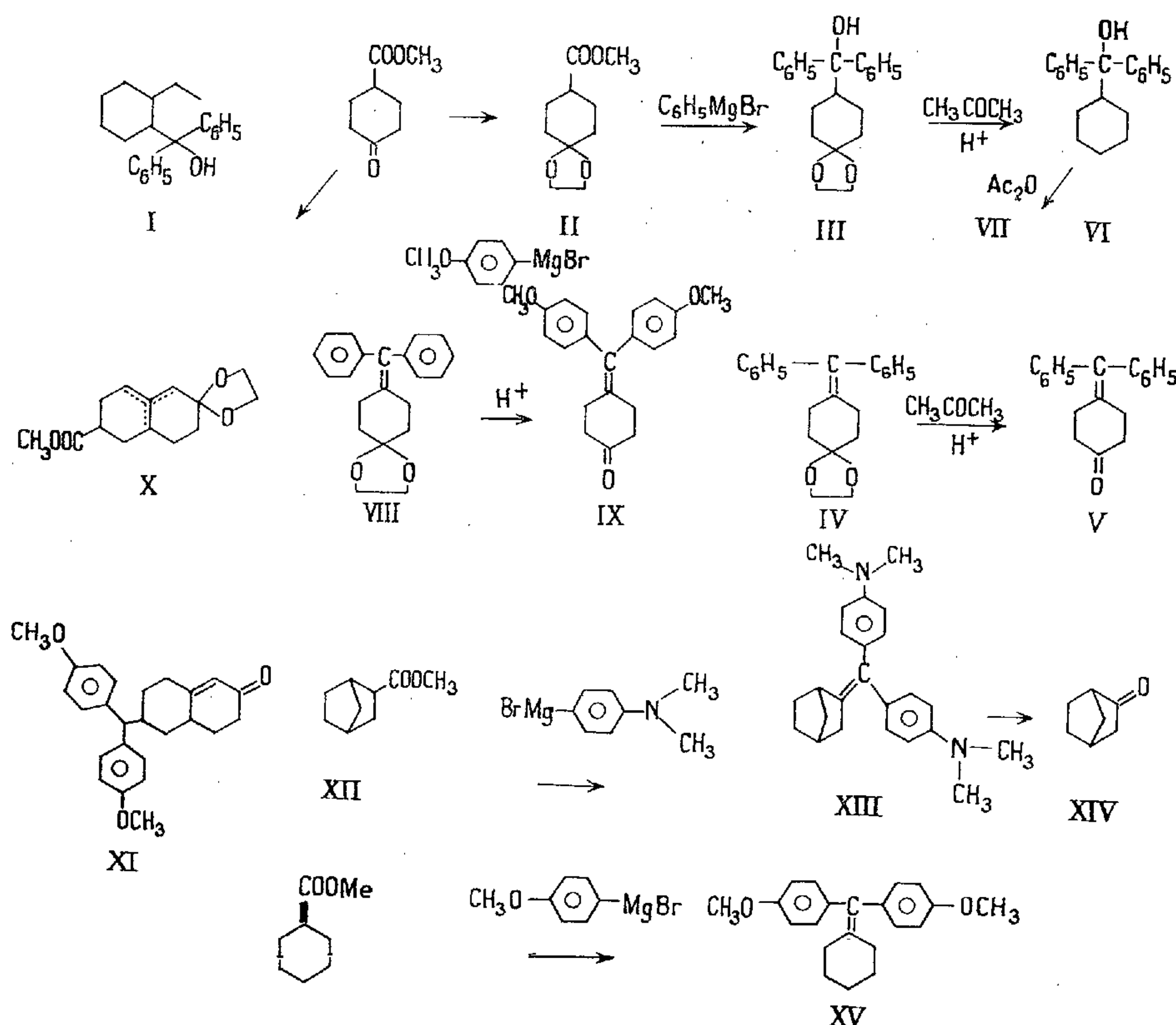
(11) R. Calas, R. Lalande et Mlle F. Ricordeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1442.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la dégradation de Barbier-Wieland.* Note (*) de MM. **Marcel Fetizon**, **Michel Golfier** et **André Rassat** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

La déshydratation du diarylcarbinol intermédiaire dans la dégradation de Barbier-Wieland est grandement facilitée si l'on substitue au magnésien du bromobenzène celui du *p*-bromoanisole ou de la *p*-bromo N-diméthylaniline.

La dégradation de Barbier-Wieland ([2]), ([3]), ([4]) comporte ordinairement trois étapes : *a.* formation d'un alcool tertiaire à partir de l'ester initial et d'un excès de bromure de phényl-magnésium; *b.* déshydratation de l'alcool; *c.* oxydation au niveau de la liaison éthylénique ainsi formée. La déshydratation est effectuée par chauffage pendant plusieurs heures, soit avec de l'anhydride acétique, soit avec du benzène contenant un peu d'iode, soit même avec des acides forts sans solvant ([5]).



Il arrive cependant que la deuxième étape ne puisse être réalisée : ainsi (I) n'est pas déshydraté dans l'anhydride acétique bouillant ([6]). L'éthylène cétal (II) du cyclohexanonecarbonate de méthyle conduit au diphénylcarbinol (III), déshydraté en (IV) par chauffage pendant 5 mn à 130-140° avec quelques cristaux d'acide *p*-toluènesulfonique.

On passe ensuite à la cétone (V) par transdioxolanation (acétone avec un peu d'acide *p*-toluènesulfonique). Au contraire, le cétol (VI) est récupéré inchangé après chauffage pendant 45 mm à 100° avec du *p*-toluènesulfochlorure dans la pyridine. Avec l'anhydride acétique, on obtient une substance (VII) F 170°, qui ne contient pas le chromophore diphényléthylène (spectre ultraviolet) (pas de bande OH en infrarouge; une bande à 1733 cm^{-1}) dont la structure n'est pas élucidée. (VI), chauffé comme (III) avec de l'acide *p*-toluènesulfonique donne (V) avec un faible rendement. Le produit est, en outre, difficile à purifier.

La déshydratation de ces diarylcarbinols se faisant vraisemblablement par un mécanisme E_1 *doit être facilitée si l'on remplace les noyaux phényle par des noyaux p-anisyle.* C'est effectivement ce qu'on a observé : par exemple, le magnésien du *p*-bromoanisole, préparé dans le tétrahydrofuranne ([8]) réagit sur (II) en donnant, après hydrolyse à l'aide d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, une huile très fluorescente. Cette huile, dans l'éthanol contenant une goutte d'acide chlorhydrique donne (IX) après quelques minutes au bain-marie, ou plus lentement à température ordinaire. L'huile initiale, sans aucun traitement acide, est d'ailleurs partiellement soluble dans l'éther de pétrole : la chromatographie de cette solution sur alumine basique donne directement l'éthylènecétal (VIII).

De la même manière (X), préparé à partir du cyclohexanonecarbonate de méthyle conduit à la cétone (XI).

Les spectres ultraviolets de toutes ces substances sont en bon accord avec des spectres récemment publiés ([7]).

		F (°C).	λ_m^{EtOH}.	log ε.	Calculé. C %.	Calculé. H %.	Calculé. N %.	Trouvé. C %.	Trouvé. H %.	Trouvé. N %.
$C_{21}H_{24}O_3$...	(III)	146-147,5	–	–	–	–	–	–	–	–
$C_{21}H_{22}O_2$...	(IV)	127-128	243	4,14	82,32	7,24	–	82,23	7,36	–
$C_{19}H_{18}O$....	(V)	108-109	242	4,13	86,98	6,91	–	86,80	7,01	–
$C_{19}H_{20}O_2$...	(VI)	173-173,5	–	–	81,39	7,19	–	81,60	7,51	–
$C_{23}H_{26}O_4$...	(VIII)	113-114	244	4,33	75,38	7,15	–	75,55	6,84	–
$C_{21}H_{22}O_3$...	(IX)	109-110	244	4,34	78,23	6,88	–	78,50	7,09	–
$C_{25}H_{26}O_3$...	(XI)	147-148,5	235(*)	4,45	80,18	7,00	–	79,90	7,04	–
$C_{24}H_{30}N_2$...	(XIII)	110 119-120(**)	275	4,58	83,19	8,73	8,13	82,74	8,93	8,29
$C_{21}H_{24}O_2$...	(XV)	108,5-109	244	4,32	81,78	7,84	–	81,71	7,98	–

(*) Cyclohexane. La solution dans l'éthanol jaunit rapidement.

(**) En tube scellé sous vide. Tous les autres points de fusion sont pris sous microscope.

En remplaçant le *p*-bromoanisole par la *p*-bromo N-diméthylaniline, on peut s'attendre à observer également une déshydratation très facile de l'alcool intermédiaire, probablement même encore plus facile, puisque la constante de Hammett du groupe *p*-N $(CH_3)_2$, bien que connue sans grande précision ([9]) est plus élevée en valeur absolue que celle du groupe *p*-OCH_3.

Le magnésien de la *p*-bromo N-diméthylaniline, préparé dans le tétrahydrofuranne, réagit sur le norcamphanecarboxylate de méthyle en donnant directement le produit déshydraté (XIII) (Rt 95 %) (hydrolyse au chlorure d'ammonium saturé, et entraînement des parties volatiles à la vapeur).

L'oxydation chromique des éthyléniques s'effectue comme dans la méthode classique : ainsi, par exemple, (XIII) conduit au norcamphre (XIV). La basicité de la cétone de Michler formée facilite dans ce cas l'isolement du produit de dégradation.

Il faut cependant signaler la présence de 4.4'-diméthoxydiphényle dans tous les cas étudiés à l'aide du *p*-bromoanisole, même en opérant sous argon, et à une température inférieure à celle de l'ébullition du solvant. Cette substance, que sa fluorescence violette permet de distinguer des dianisyléthylènes (fluorescence bleue) est séparable du produit principal par chromatographie, et ne gêne pas l'oxydation ultérieure.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Ginette Guichardon.

(2) BARBIER et LOCQUIN, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1443.

(3) WIELAND et SCHLICHTING, *Z. physiol. Chem.*, 161, 1926, p. 74.

(4) KHARASCH et REINMUTH, *Grignard reactions of non metallic substances*, 1954, p. 557.

(5) NAMETKIN et VOLODINA, *Zhur. obsch. Khim.*, 18, 1948, p. 2033.

(6) SUTHERLAND, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1220.

(7) MIQUEL, *Tetrahedron*, 8, 1960, p. 205.

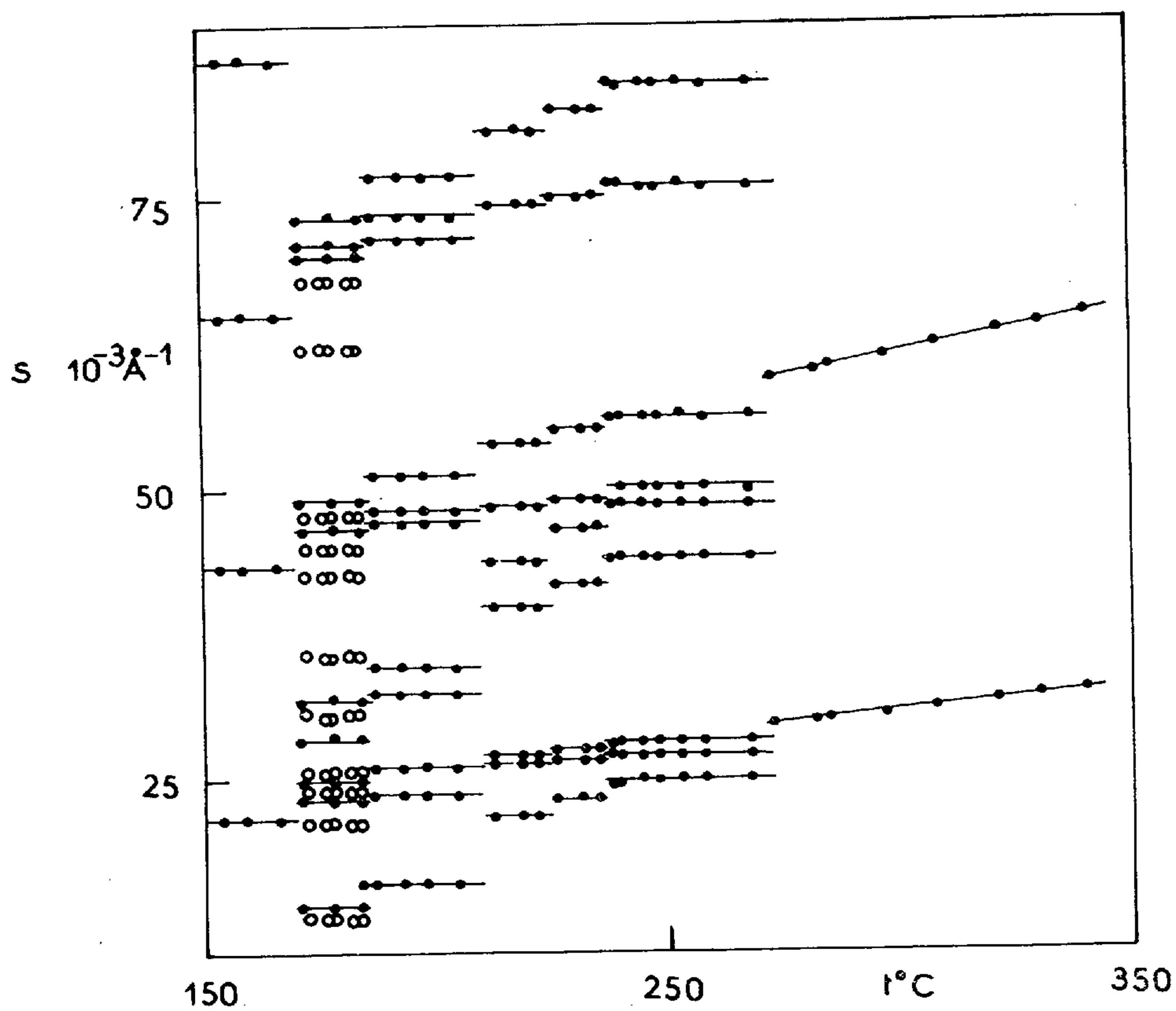
(8) Le magnésien est plus difficile à préparer dans l'éther, et l'intermédiaire formé y est très peu soluble.

(9) H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 224.

(*École Polytechnique*, 17, *rue Descartes et École Normale Supérieure*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure des phases mésomorphes du stéarate de potassium anhydre.* Note (*) de MM. **Bernard Gallot** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Jean Wyart.

On sait que les savons de sodium purs présentent à température élevée une série de phases mésomorphes, caractérisées par deux types de structure : la structure « à rubans » dans laquelle les groupes polaires sont « cristallisés » en rubans et sont entourés par les chaînes paraffiniques à l'état « liquide » et la structure « lamellaire » où groupes polaires et chaînes paraffiniques sont « fondus » ([1]). Afin de mettre en évidence le rôle de



l'ion métallique dans la structure de ces phases, nous avons entrepris, par la diffraction des rayons X, une étude comparative des savons alcalins. Dans cette Note, nous exposons nos résultats relatifs au stéarate de potassium $CH_3—(CH_2)_{16}—COOK$.

A l'aide d'une chambre à focalisation dotée d'un four électrique ([2]) nous avons enregistré plus de 120 diagrammes de diffraction à des températures comprises entre 120 et 350° C. Dans la région centrale de ces diagrammes $[s = (2 \sin \theta/\lambda) < 0,1 \text{ Å}^{-1}]$, on rencontre 15 à 20 raies fines

pour les températures comprises entre 120 et 272° C et 3 à 5 raies fines pour les températures comprises entre 272 et 345° C.

La variation des espacements réciproques *s* de ces raies en fonction de la température (*fig.*), indique 7 transitions, ayant lieu respectivement à 170, 185, 210, 225, 238, 272 et 345° C. De ces transitions 3 seulement ont été mises en évidence jusqu'ici par des études d'analyse thermique [3] (165, 272 et 345° C). Pour décrire la structure des phases qui existent entre ces températures, nous suivrons l'ordre des températures croissantes.

Avant 170° C la structure du savon est lamellaire [4]. Les groupes polaires sont localisés dans des plans indéfinis, parallèles et équidistants, séparés par une double couche de chaînes paraffiniques. L'épaisseur des feuillets est de 46,3 Å. Des raies de diffraction fines, correspondant à des espacements de 3 à 5 Å, indiquent que les groupes polaires et les chaînes paraffiniques sont disposés de façon régulière et périodique selon un réseau cristallin tridimensionnel.

A 170° C l'organisation des chaînes paraffiniques s'effondre; en effet, les raies situées aux grands angles sont remplacées par une bande diffuse, caractéristique d'une paraffine liquide.

Entre 170 et 272° C se succèdent cinq phases mésomorphes distinctes [5]. Pour indexer les raies centrales de diffraction, il est nécessaire de faire appel à des réseaux bidimensionnels obliques. Des réseaux bidimensionnels rectangulaires centrés, analogues à ceux des phases mésomorphes des savons de sodium [1] sont en effet incompatibles avec les espacements des raies observées. Le tableau ci-dessous montre l'accord entre les espacements réciproques observés dans le cas de la phase stable entre 185 et 210° C et les espacements calculés pour une maille bidimensionnelle oblique de côtés $a = 69{,}0$ Å, $b = 42{,}2$ Å et d'angle $\gamma = 113°$.

	10^{-3} Å^{-1}.			10^{-3} Å^{-1}.			10^{-3} Å^{-1}.	
hk.	S_{calc}.	S_{obs}.	*hk*.	S_{calc}.	S_{obs}.	*hk*.	S_{calc}.	S_{obs}.
10.....	16,2	16,2	$\bar{1}2$.....	47,1	47,3	03.....	77,1	77,0
01.....	23,2	23,6	30.....	48,5	48,4	$\bar{2}4$.....	96,2	95,6
$\bar{1}1$.....	25,7	25,9	02.....	51,4	51,3	$\bar{1}4$.....	97,6	97,0
20.....	32,3	32,3	$\bar{2}3$.....	71,0	71,4	$\bar{3}5$.....	118,4	118,2
11.....	35,0	34,8	$\bar{1}3$.....	73,0	73,7	$\bar{2}5$.....	119,8	120,2

Les raies de diffraction se localisent alors sans lacunes dans une région de forme allongée du plan équatorial du réseau réciproque et leur intensité diminue régulièrement à mesure qu'elles s'écartent de l'origine. Ces données suggèrent le modèle de structure suivant.

Les groupements carboxyliques et les atomes de potassium des molécules de savon sont localisés, en double couche, dans des rubans de largeur finie et longueur indéfinie. Ces rubans constituent le noyau de mailles prismatiques indéfinies, dont la section est un parallélogramme oblique. Les

chaînes paraffiniques « liquides » remplissent uniformément l'espace entre les rubans. Les rubans sont incohérents entre eux dans une direction parallèle à leur direction d'allongement. Les deux côtés *a* et *b* et l'angle γ de la maille de ces cinq phases mésomorphes sont portés dans le tableau suivant :

	170-185° C.		185-210° C.	210-225° C.	225-238° C.	238-272° C.
	I_A.	I_B.	II.	III.	IV.	V.
a(Å)	86,2	80,0	69,0	50,6	48,3	45,5
b(Å)	47,4	43,9	42,2	41,2	40,8	40,0
γ	117	113	113	116	118	119

Au-dessus de 272° C et jusqu'à 345° C (température de fusion du savon), en plus du halo diffus caractéristique des chaînes paraffiniques « liquides », les diagrammes de diffraction contiennent dans leur région centrale 3 à 5 raies fines dont les espacements sont dans le rapport : 1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5. Ceci indique une structure lamellaire. Les groupes polaires sont localisés, en double couche, dans des feuillets indéfinis, parallèles et équidistants, séparés par les chaînes paraffiniques à l'état liquide. Les feuillets sont incohérents entre eux dans les directions parallèles à leur plan.

Dans les phases « à rubans » les espacements sont indépendants de la température; dans la phase lamellaire au contraire, l'épaisseur des feuillets dépend fortement de la température; le coefficient de dilatation est négatif et de l'ordre de $1,3.10^{-3}/^{\circ}C$. Comme pour les savons de sodium ([1]), cette contraction du feuillet élémentaire indique que les groupes salins, engagés dans un édifice labile, sont susceptibles de s'écarter entre eux de façon continue à mesure que la température s'élève.

Si les savons de potassium et de sodium possèdent tous deux des structures à rubans, les rubans s'organisent différemment dans les deux savons : suivant une maille oblique pour le stéarate de potassium et suivant une maille rectangulaire centrée pour le stéarate de sodium.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

([1]) A. E. Skoulios et V. Luzzati, *Acta Cryst.* (sous presse).

([2]) V. Luzzati, H. Mustacchi, A. E. Skoulios et F. Husson, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 660.

([3]) D. P. Benton, P. G. Howe, R. Farnand et J. E. Puddington, *Canad. J. Chem.*, 33, 1955, p. 1798.

([4]) V. Vand, T. R. Lomer et A. Lang, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 214.

([5]) De toutes ces phases il n'est que la première (170-185° C) qui ne soit pas toujours en équilibre; ses paramètres structuraux peuvent prendre, selon le traitement thermique de l'échantillon, des valeurs appartenant à l'une ou l'autre de deux familles de valeurs voisines (*voir* cercles vides et cercles pleins dans la figure).

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *L'orogenèse ponto-plio-quaternaire de l'arc calabrosicilien et ses caractères géodynamiques.* Note (*) de MM. **Louis Glangeaud**, **André Caire** et **Claude Grandjacquet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les phénomènes plio-quaternaires mis en évidence par la tectonique, la morphologie, la gravimétrie et la séismologie expliquent la formation de l'arc calabrosicilien.

Des levers effectués en Calabre par deux d'entre nous (L. Gl. et C. G.) nous permettent de relier en un ensemble cohérent les données obtenues par les beaux travaux des géologues italiens sur l'Apennin méridional et la Sicile. En Calabre, l'existence de deux phases orogéniques orthogonales nous a en effet permis de bien séparer les phénomènes post-miocènes des phénomènes antérieurs. Un des points les plus caractéristiques est à Tiriolo au Nord-Ouest de Catanzaro.

La route nationale n° 19, au voisinage du village de Tiriolo, sépare dans son tronçon Nord-Sud deux régions distinctes. A l'Ouest de la route, le village est bâti sur des schistes métamorphiques et des calcaires dolomitiques probablement triasiques. Des roches intrusives métamorphisent les calcaires. Les grès de Tiriolo, discordants, reprennent à leur base, sous forme de fines microbrèches, des éléments du substratum métamorphisé. Les déformations antérieures aux grès sont de direction Est-Ouest. Les grès de Tiriolo ont subi aussi des plissements de même direction, mais moins accentués que ceux de la série inférieure.

A l'Est de la route, la série précédente entre en contact avec un synclinal Nord-Sud, très écrasé, formé de Miocène polychrome, qui comporte à sa base des couches versicolores à galets, des grès gris très fins, des marnes rouges, des marnes et sables blancs très fins à grains anguleux, avec intercalations de lignite et de sables bitumineux. Ce faciès ressemble au Miocène supérieur de la Sicile et de la Calabre. Le synclinal Nord-Sud est limité à l'Est par des calcaires compacts d'âge tithonique-crétacé formant la crête méridienne du Monte Tiriolo. Le synclinal et les calcaires en contact offrent des plis aigus.

Il y aurait donc ici deux phases de plissements orthogonaux, l'une antérieure à la série miocène polychrome, et l'autre postérieure. Nous avons observé en plusieurs points de la Calabre et notamment à Scalea, à Belvedere, à Cetraro, à Amantea, deux phases superposées analogues. Dans le Nord de la Calabre, les écailles de Trias métamorphique, les schistes lustrés et le Flysch à quartzites ont été poussées sur des couches à Lépidocyclines d'âge aquitanien supérieur. Ces chevauchements correspondraient donc à la phase située vers la limite Oligocène-Miocène qui, dans la Méditerranée occidentale, constitue le paroxysme principal. Nous attribuons, pour le

moment, la deuxième phase, dont les plis sont de direction subméridienne, à la phase ponto-pliocène.

Dans la région adriatique, E. Beneo [1] a montré que les séries dites du Flysch du Molise étaient constituées par d'épaisses formations détritiques d'âge ponto-pliocène reprenant les éléments des dépôts antérieurs (resédimentation par olisthostromes de Beneo). En effet, nous avons trouvé, *dans une seule plaque mince* de la série de Càsoli, un mélange de microfossiles appartenant au Crétacé inférieur, au Crétacé supérieur, à l'Eocène et à l'Oligocène supérieur. A la suite de Beneo, Lipparini y a reconnu des microfossiles sarmatiens et Malatesta y a déterminé des macrofossiles d'âge pliocène inférieur. Ces sédiments polygènes offrent des plissements parallèles à l'axe de la fosse du Molise, mis en évidence par la gravimétrie.

En Sicile, les travaux de L. Trévisan [2] et les belles observations des pétroliers, notamment de Rigo de Righi, ont montré que le vaste bassin de Caltanissetta, rempli de 3 000 m de sédiments miocènes, s'est affaissé jusqu'au Sarmatien inclus, en donnant un vaste synclinorium rempli de dépôts variés avec olisthostromes et olistholites. Au milieu du Pliocène, après l'Astien, s'est produit un véritable *renversement de la subsidence* qui s'est accentué pendant le Quaternaire. Le bassin de Caltanissetta a été transformé alors en un vaste anticlinorium Est-Ouest amenant le Pliocène à 1000 m d'altitude et le Quaternaire à près de 600 m. En outre, des ondulations subméridiennes ont commencé à se dessiner dès le Sarmatien. Les unes, synclinales, correspondent aux golfes de Castellammare, de Termini Imerese; de Milazzo. Une des ondulations anticlinales des plus caractéristiques va depuis le massif de Palerme au Nord à Sciacca au Sud. Elle sépare les bassins de Caltanissetta de ceux d'Alcamo et de Trapani.

Ces ondulations subméridiennes sont enregistrées par les courbes gravimétriques en anomalies de Bouguer. Les cartes gravimétriques ont été levées dans les zones sous-marines par A. Ciani, G. Gantar et C. Morelli [3], en Sicile continentale par O. Vecchia [4]. Dans le détroit siculo-tunisien, le tracé des anomalies est en accord avec l'hypothèse de Castany [5]. Cet auteur a montré que la plupart des accidents subméridiens de la Tunisie orientale étaient d'âge plio-quaternaire et même post-acheuléen (phase gafsienne). C'est à ce groupe d'âge plio-quaternaire que nous rattachons les déformations subméridiennes de la Calabre et notamment le pli de Tiriolo, le fossé Est-Ouset de Catanzaro, la fosse Nord-Sud du Crati, ainsi que le fossé Est-Ouest de Sybaris.

Ces formations crustales peri-tyrrhéniennes sont en relation avec des dislocations conjuguées intéressant le fond de la mer tyrrhénienne [3 730 m de profondeur, d'après Segre [6] au large de Capri]. Dans cette région, le sommet du manteau (sima) est certainement assez près de la surface [+ 240 mg, en anomalie de Bouguer, d'après Vecchia [4]]. Le sillon périphérique de l'arc calabro-sicilien atteint — 80 mg dans l'axe de la fosse

de Sybaris et — 100 mg au centre du bassin de Caltanissetta. Cette différence de 340 mg (en Bouguer) est due non seulement aux variations de l'épaisseur de la croûte sialique et de la couverture, mais aussi à *un déséquilibre isostatique actuel*. Le mouvement de subsidence tyrrhénien et le mouvement d'ascension de l'arc calabro-sicilien paraîssent avoir continué au Quaternaire supérieur. Il en est de même pour la subsidence actuelle de la fosse de Sybaris (renseignement oral de W. Katchnisky), du golfe de Tarente et d'une partie de la bordure septentrionale de la mer ionienne. Les anomalies *isostatiques* calculées par Vecchia ([4]) sont positives dans les régions subsidentes du Stromboli (+ 80 mg) et du plateau de Siracuse (+ 100 mg), tandis qu'elles sont de — 80 mg dans la région de Caltanissetta. Ces déformations affectent le manteau ainsi que le montrent les séismes à foyers profonds (entre 70 et 300 km) qui bordent les zones de flexures marginales peri-tyrrhéniennes et peri-ionienne. On a un exemple de plus des flexures continentales de Bourcart. Ce sont ces jeux simiques profonds d'âge plioquaternaire, qui ont modelé le visage actuel des bordures méditerranéennes ([7]).

A l'échelle provinciale, ces grandes ondulations du manteau ont dessiné l'arc calabro-sicilien et les plis longitudinaux plio-quaternaires qui l'accompagnent. Des déformations variées de la croûte rigide et de sa couverture en résultent aux échelles régionales et locales. Aux plissements longitudinaux de l'arc s'ajoutent ainsi les déformations conjuguées définies ci-dessus.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

([1]) E. Beneo, *Bol. Serv. geol. Italia*, 1956, p. 291-317; 1958, p. 1-12.

([2]) L. Trevisan, *Geol. Rundschau, Int. Zeitschr. Geol.*, 1955, p. 207.

([3]) A. Ciani, C. Gantar et C. Morelli, *Bol. Geof. appl. Rivis. Osserv. geof.*, Trieste, n° 6, 1960.

([4]) O. Vecchia, *Rev. Geof. appl.*, n° 1, 1954.

([5]) G. Castany, *Thèse, Sc.*, Paris, 1951; *Ann. Mines Geol.*, Tunis, n° 16, 1956.

([6]) A. Segre, *La Ricerca Sc.*, n° 9, 1953.

([7]) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 18, 1927, p. 239-246; (6), 2, 1952, p. 619-639; (6), 6, 1956, p. 867-891; *Rev. Georgr. Phys. Geol. dyn.*, 1, 1957, p. 200-220; *Geol. Rundschau*, 1955, 25 pages, 6 figures.

GÉOPHYSIQUE. — *Panorama du magnétisme terrestre.*
Note de M. **Louis Cagniard**, transmise par M. André Danjon.

Le Globe emmagasine, sous forme de courants induits plus ou moins persistants, le souvenir des variations de sa vitesse de rotation. Le magnétisme terrestre, en évolution perpétuelle, représente essentiellement la somme des souvenirs plus ou moins anciens, plus ou moins estompés, que la Terre a pu garder des fluctuations passées de sa rotation.

Il n'y a pas que les variations aléatoires du magnétisme terrestre à pouvoir être interprétées comme un effet Rowland assorti de phénomènes d'induction électromagnétique [1]. La même explication vaut pour la part principale, d'origine interne, du champ magnétique lui-même. En supposant au Globe une symétrie sphérique complète, en admettant, d'autre part, que sa rotation s'effectue autour d'un axe qui lui soit rigidement lié, il fut démontré que A (t) était une fonction quasi linéaire de t pour les *petites* valeurs de t, d'un très petit nombre de siècles. A l'échelle des centaines de siècles, l'allure de la fonction A (t) apparaît cependant comme très différente. Si A (t) continue à décroître, c'est de moins en moins vite. Un minimum est atteint, car l'effet Rowland de la couche positive interne ne reste pas indéfiniment « bloqué » par les courants qui furent induits dans l'intercouche. A (t) croît de nouveau et tend asymptotiquement vers une limite, sinon nulle, du moins très petite, qui correspond à la rotation uniforme.

Dans ces conditions, comme Stoyko l'a justement fait remarquer, il suffit d'une infime variation de Ω, à condition qu'elle soit *suffisamment durable*, pour provoquer des changements relativement énormes du Moment magnétique. On s'explique alors sans peine les mystérieuses inversions du champ au cours du passé géologique.

Par contre, le calcul fait apparaître que les fluctuations annuelles de la rotation ont une cadence beaucoup trop rapide pour affecter sensiblement le magnétisme terrestre. Contrairement donc à ce que croyait Stoyko, les fluctuations annuelles du magnétisme, qui sont d'un ordre de grandeur très facilement accessible à l'observation, sont entièrement attribuables au rythme solaire de l'ionisation de la haute atmosphère.

En fait, le pôle instantané de rotation éprouve de minimes digressions x, y de part et d'autre d'un axe de référence Oz rigidement lié au Globe. R désignant le rayon terrestre, le vecteur « rotation » admet des composantes $\Omega_x = \Omega_0.(x/\mathrm{R})$; $\Omega_y = \Omega_0.(y/\mathrm{R})$ par rapport aux axes de référence. Tant qu'on s'en tient à l'hypothèse de la symétrie sphérique, le champ demeure rigoureusement celui d'un dipôle central, mais ce dipôle n'est plus porté par l'axe instantané de rotation :

$$\mathrm{M}_x = \frac{\Omega_0}{\mathrm{R}} \int^{t} \mathrm{A}'(t-u)\, x(u)\, du,$$

$$M_y = \frac{\Omega_0}{R}\int^t A'(t-u)\,y(u)\,du,$$

$$M_z = \int^t A'(t-u)\,\Omega(u)\,du.$$

Les digressions annuelles et chandlériennes du Pôle, malgré leur ampleur, sont d'un rythme trop rapide pour influer sensiblement sur les composantes magnétiques, alors que des digressions bien plus petites, mais suffisamment durables, peuvent changer notablement M_x et M_y (²). On sait que le dipôle terrestre fait un angle de plus de 11° avec l'axe de rotation. On sait aussi que la déclinaison et l'inclinaison magnétiques, dont l'évolution est suivie à Londres et à Paris depuis quatre siècles, ont varié dans de très notables proportions. Ces deux faits n'ont rien de troublant non plus.

Il faut cependant abandonner aussi l'hypothèse simpliste d'un Globe à symétrie sphérique, de sorte que le problème ne comporte plus maintenant de solution synthétique. Il convient d'adopter un point de vue nouveau, savoir que chaque élément de surface de la double couche, sous l'effet d'une variation de la rotation, devient la source d'une perturbation électromagnétique. Cette perturbation se propage dans un milieu électriquement conducteur, de conductibilité non uniforme, non pas sous forme d'une onde à proprement parler, mais d'une pseudo-onde en tous points analogue à la pseudo-onde thermique. Les équations de propagation sont, en effet, du même type parabolique que l'équation dite « de la chaleur ». A cela près que la propagation met en cause une grandeur vectorielle, vecteur de Hertz, champ ou moment associé, en place du scalaire température, la pseudo-onde électromagnétique est l'analogue de la pseudo-onde thermique qui serait engendrée par des fluctuations thermiques au niveau du noyau et qui se propagerait dans un manteau de conductibilité calorifique non uniforme. Le champ terrestre n'est plus, dans ces conditions, celui d'un dipôle central. A chaque point de la surface du Globe correspond désormais un moment associé dont la direction, la grandeur et l'évolution diffèrent d'un point à l'autre. Le dipôle terrestre, autrement dit le dipôle *géomagnétique*, ne représente plus que la moyenne des divers moments associés.

Lorsque, pourtant, d'un Observatoire à l'autre, on compare les variations séculaires, on ne constate pas une irrégularité, une absence d'uniformité radicales. Tout au contraire, il semble bien que le Globe soit compartimenté en un très petit nombre de régions extrêmement vastes, à l'intérieur desquelles les paramètres électriques en cause n'éprouveraient que des variations régulières d'amplitude modérée. Il est clair, s'il en est bien ainsi, qu'en un point donné d'une de ces régions, pas trop près des frontières, l'évolution du moment associé doit demeurer approximativement la même que dans l'hypothèse d'une complète symétrie sphérique, impliquant des paramètres universels qui seraient identiques aux paramètres strictement locaux.

Entre régions limitrophes, il existe cependant des contrastes violents. En franchissant par exemple les 4 650 km d'Océan indien qui séparent Bombay de l'île Maurice, on traverse quelque part la frontière de deux mondes qui, du point de vue du magnétisme terrestre, sont étonnamment dissemblables. A l'île Maurice, $|M_z|$ est d'une petitesse anormale. Sa décroissance est extrêmement rapide et quasi uniforme. $|M_z|$ a passé de $72,2.10^{-24}$ à $65,9.10^{-24}$ entre 1893 et 1946. A Bombay, dans le même laps de temps, $|M_z|$, anormalement très grand, n'a pas cessé de croître, passant de $96,6.10^{-24}$ à $100,9.10^{-24}$. Le changement de signe de Ω_m, intervenu en 1898 et qui persista jusqu'en 1919, affecta très fortement la variation séculaire de Bombay, avec un très petit retard δ, qui ne dépassa guère une année. A Tananarive, qui appartient au même compartiment magnétique que Maurice, ce trouble survenu dans la rotation terrestre ne se marque absolument pas. Il se fait sentir à Maurice, avec une dizaine d'années de retard, par une inflexion passagère, petite mais indiscutable, de la courbe de variation séculaire.

La théorie n'a pas de peine à expliquer ces contrastes. A Maurice, comme à Madagascar, en Afrique du Sud, en Argentine, etc., le retard δ serait énorme, dépasserait assez largement un siècle. Bombay accusa sans retard le changement de signe de Ω_m qui s'est produit en 1820 et s'est confirmé depuis, si l'on excepte le court épisode des années 1898-1919. Or, avant 1820, aussi loin qu'on sache remonter dans le passé, Ω_m était négative. L'île Maurice ignora jusqu'à présent ce qui s'est passé en 1820 et ne se souvient que des années antérieures. La très légère inflexion qu'y présente la courbe de variation séculaire n'est pas due à une propagation verticale; c'est un effet indirect de frontière.

Dans quelques centaines d'années au plus, la poursuite et la multiplication des observations magnétiques auront permis de décider si, oui ou non, cette vision panoramique du magnétisme terrestre est vraie ou fausse. D'ici là de bonnes études précises d'archéomagnétisme, comme celles que poursuit E. Thellier, pourraient et — je pense — devraient apporter de très précieuses confirmations.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1142 et 2053.

(2) Une digression $x = 10$ cm se traduit par une rotation $\Omega_x = 1,15.10^{-12}$, du même ordre de grandeur que les variations aléatoires de Ω_m au cours du siècle écoulé.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *L'ozone atmosphérique dans les stations françaises de l'océan Indien.* Note (*) de M. **Ishtiaq Rasool** et Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Charles Maurain.

Les premières mesures d'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique recueillies aux îles Kerguelen montrent un maximum de printemps très prononcé et des valeurs très élevées qu'on n'avait encore jamais observées.

L'Année Géophysique Internationale, prolongée pendant l'année 1959 grâce à la Coopération Géophysique Internationale, nous a fourni pour la première fois des valeurs relatives à l'ozone atmosphérique dans la station de Port-aux-Français aux îles Kerguelen (long. 70° 13′ E, lat. 49° 21′ S); la situation de cette station est particulièrement intéressante, non seulement en raison de la rareté des observations dans l'hémisphère Sud, mais aussi parce que son caractère insulaire au milieu d'une vaste étendue maritime supprime les inconvénients dus aux effets de relief ou autres qui peuvent se présenter sur les continents; la simplification de la situation météorologique qui en découle permet de saisir plus exactement les phénomènes à l'échelle géophysique.

Nous avons donc, grâce à des équipes d'observateurs qui se sont relayés à Port-aux-Français, effectué des mesures de l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique depuis août 1957; on a utilisé un spectrographe d'août 1957 à mars 1959, et par la suite un appareil simple à filtres déjà décrit (1).

Simultanément la concentration de la couche au niveau du sol était mesurée au moyen d'un ozonomètre enregistreur (2).

On avait également prévu une petite série de radiosondages (3) pour la mesure de la répartition verticale de l'ozone, dans la station de radiosondages la plus proche, c'est-à-dire aux îles de la Nouvelle-Amsterdam (long. 77° 34′ E, lat. 37° 50′ S).

Malheureusement, les difficultés d'acheminement des données, ainsi que le climat particulièrement nuageux en certaines saisons, entraînent une certaine irrégularité dans les mesures et de vastes lacunes.

Néanmoins les premiers résultats que nous donnons ici confirment le très grand intérêt de ces stations. On y observe au moment du maximum de printemps, des épaisseurs réduites d'ozone très élevées, de l'ordre de 6 mm, dépassant les valeurs publiées jusqu'à maintenant.

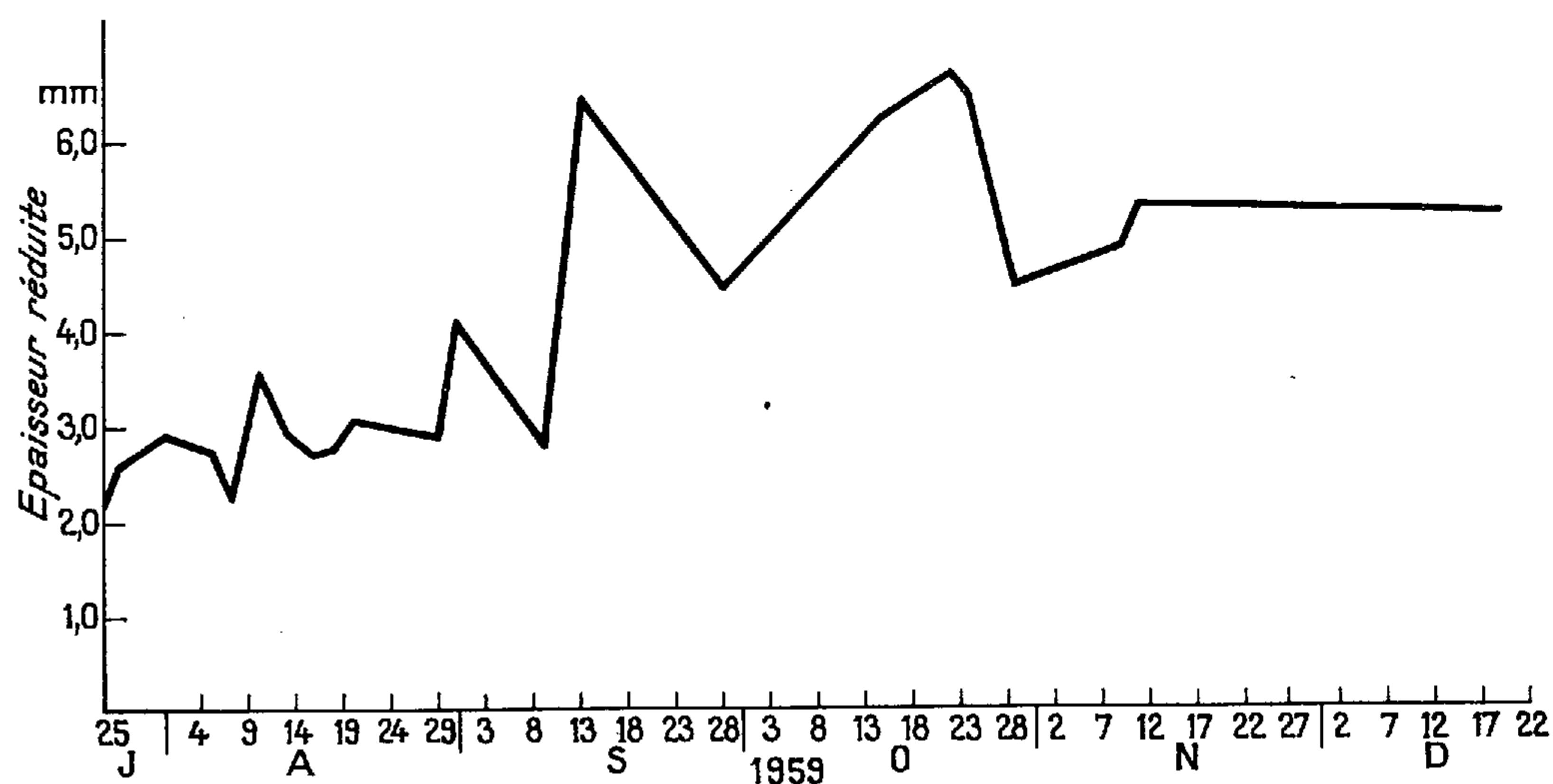
En voici quelques exemples :

Date.	e (mm).	Date.	e (mm)
7 août 1957	5,65	5 septembre 1957	3,66
8 » »	5,35	21 » »	5,10
20 » »	2,22 (nuages)		

La figure montre une série d'observations obtenues entre le 25 juillet et le 19 décembre 1959.

Le maximum de printemps s'amorce par une montée assez brusque au milieu du mois de septembre, c'est-à-dire au moment où l'énergie solaire reçue par l'atmosphère varie très rapidement d'un jour au suivant en raison de l'augmentation de la durée d'ensoleillement et de la diminution de la distance zénithale minimale.

Les données que nous possédons actuellement sont insuffisantes pour faire une statistique. Cependant, si nous comparons les épaisseurs réduites ci-dessus à celles qu'on observe à la même latitude dans l'hémisphère, Nord nous voyons que indiscutablement les valeurs sont plus élevées dans



Épaisseur réduite d'ozone atmosphérique aux Iles Kerguelen (49° S).

l'hémisphère Sud; en effet, à Paris, nous n'atteignons 5 mm que très exceptionnellement; ainsi se trouve confirmé l'excès d'ozone dans l'hémisphère Sud que l'un de nous avait signalé en 1939 ([4]).

De même, si maintenant nous examinons la concentration au niveau du sol, nous observons des valeurs nettement plus élevées que dans la région parisienne, dont la latitude est sensiblement la même. Ainsi, la concentration la plus basse observée est de $0,18.10^{-8}$ le 23 octobre 1957, contre 10^{-10} à Paris. Les moyennes journalières sont supérieures à $0,4.10^{-8}$ atteignant facilement 2.10^{-8}; à Paris, elles dépassent rarement $1,4.10^{-8}$.

Les radiosondages à la Nouvelle-Amsterdam montrent également de fortes épaisseurs bien qu'il s'agisse de périodes d'automne; on a en effet observé des épaisseurs réduites de 6,0 et 6,3 mm les 23 février et 5 mars 1959; mais le résultat le plus remarquable est que ces deux sondages montrent tous deux l'existence de deux couches bien séparées et d'importance comparable, l'une assez basse, maximale à 13 km le 23 février, à 17 km le 5 mars et l'autre au-dessus de 22 km.

Tous ces résultats montrent l'importance mondiale que présente ces stations de l'océan Indien et nous comptons y poursuivre les mesures avec des moyens accrus.

Bien qu'il soit prématuré d'interpréter ces données encore insuffisantes, nous croyons que ces fortes quantités d'ozone sont dues à une formation photochimique particulièrement active par suite de la présence d'une stratosphère froide au printemps jusqu'à des latitudes relativement basses dans l'hémisphère Sud. On sait en effet que nous avons montré (5) le rôle primordial de la température de la stratosphère dans la formation photochimique de l'ozone.

Ajoutons que les valeurs trouvées à Port-aux-Français sont en bon accord avec le graphique publié par Mac Dowall (6) et montrent que, dans l'hémisphère Sud, on observe un maximum d'épaisseur réduite de l'ozone vers 50° de latitude.

(*) Séance du 5 décembre 1960.
(1) A. VASSY et I. RASOOL, *J. Mec. Phys. Atmos.*, 1959, p. 109.
(2) *Geof. pura appl.*, 39, 1958, p. 164; *Bitr. Fysik. Atmos.*, 32, 1960, p. 277.
(3) A. VASSY, *J. Scient. Météo.*, 10, 1958, p. 63.
(4) A. et E. VASSY, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1829.
(5) A. et E. VASSY, *J. Phys. Rad.*, 2, 1941, p. 81.
(6) J. MAC DOWALL, *Proc. Roy. Soc.*, 256, 1960, p. 149.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Paris.*)

MICROBIOLOGIE DES SOLS. — *Sur la destruction de quelques acides aminés par la microflore du sol.* Note (*) de M. RICHARD MOREAU, présentée par M. Philibert Guinier.

L'accroissement de la quantité de carbone disponible du milieu semble augmenter la rapidité d'utilisation des acides aminés par la microflore du sol.

Les phénomènes de l'ammonification dans les sols semblent mieux connus dans leur manifestation globale que dans leur mécanisme intime. Il n'existe d'ailleurs pas, actuellement, de méthode satisfaisante pour en permettre l'étude précise. Les techniques consistent généralement en dosages de l'ammoniaque dégagé à partir d'une substance protéique quelconque, employée en milieu liquide ou incorporée directement à la terre. Une méthode cependant est plus intéressante dans son principe : de Barjac et Pochon ([1]) suivent le destin d'un acide aminé, la tyrosine, incorporée à un milieu liquide. On notera toutefois que le choix de l'acide aminé semble assez arbitraire et que le réactif de Millon utilisé présente l'inconvénient de révéler la tyrosine par sa fonction phénolique et non par sa fonction aminée.

Reprenant le problème considéré, comme préalable à toute recherche méthodologique, nous employons à notre tour, pour son étude, des milieux liquides ensemencés avec des dilutions-suspensions de terre ([2]). Nos premières expériences étant qualitatives, nous avons noté chaque jour : 1° le moment où apparaît l'ammoniaque dans le milieu de culture (réactif de Nessler); 2° celui où disparaît l'acide aminé mis en jeu (révélé par sa fonction aminée). Pour cela, une goutte de milieu, prélevée aseptiquement, est déposée sur une feuille de papier pour chromatographie (Arches 302); les gouttes sont alignées dans l'ordre des dilutions.

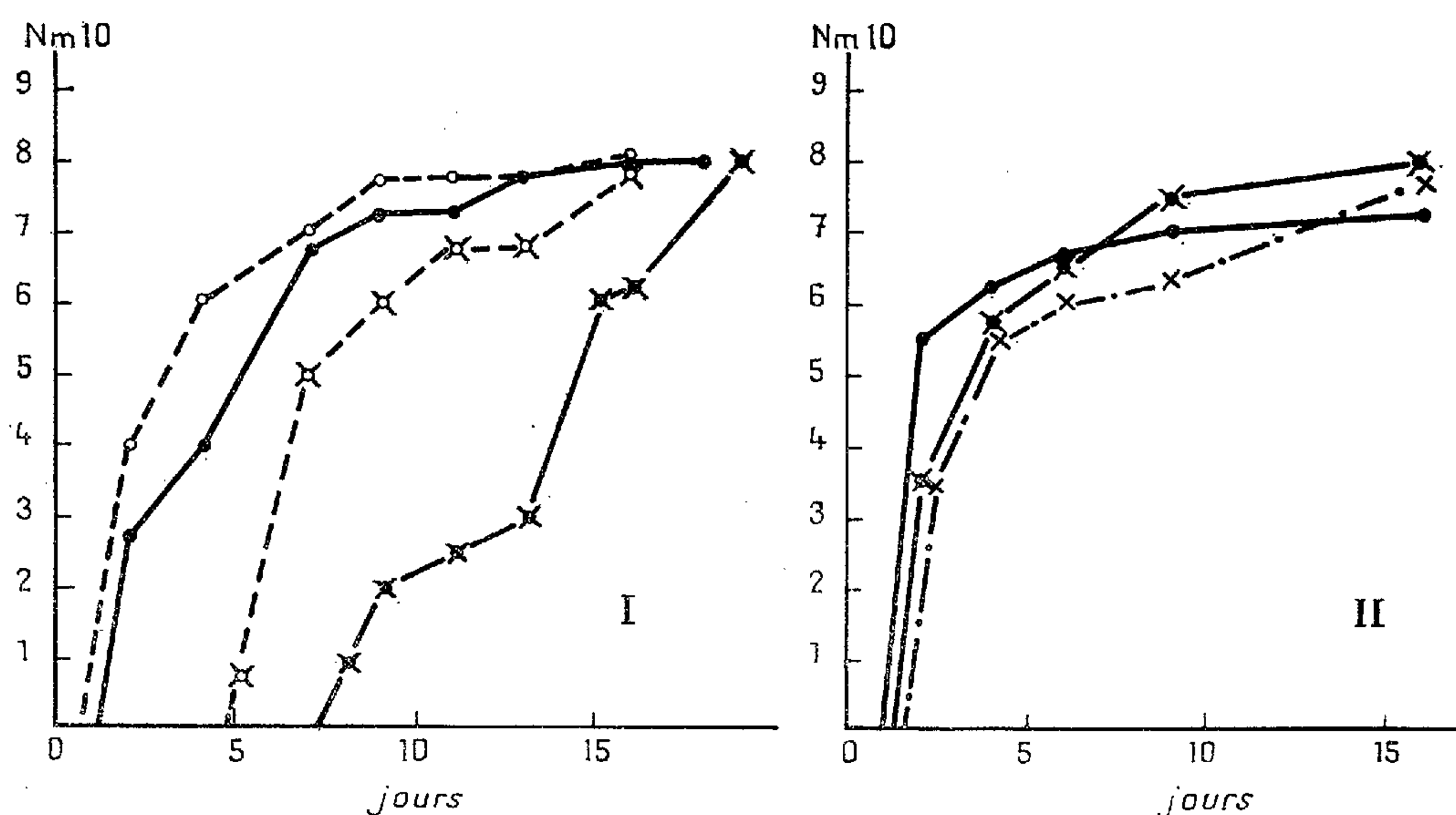
Après séchage, on révèle par aspersion de la feuille à l'aide d'une solution acétonique de ninhydrine à 0,25 g %, puis par chauffage à 100° C pendant 10-15 mn. Par ailleurs, nous avons employé trois types de milieux de culture : 1. acide aminé, 2 g; KH_2PO_4, 2 g; $FeSO_4$, 0,05 g; $MgSO_4$, 0,03 g; $CaCl_2$, 0,01 g; extrait de levure Difco, 0,05 g; extrait de terre, 3 ml; solution d'oligo-éléments, 1 ml, eau distillée q. s. p. 1 l. 2. Id. + glucose, 1g. 3. Comme 1; on prépare deux milieux dont le rapport C/N est ajusté respectivement à 15 et à 28, en ajoutant les quantités nécessaires de pyruvate de sodium. Nos expériences ont porté sur la glycine, l'alanine et la sérine; la terre étudiée était une rendzine forestière.

Nous avons constaté les faits suivants, résumés en partie par les figures I et II :

1° *Milieux* 1. — L'apparition de l'ammoniaque est rapide; toutefois, pour les basses dilutions, cette production est ralentie mais reste régulière.

Par contre, l'acide aminé ne disparaît qu'assez lentement; la sérine est alors la plus rapidement attaquée. Le taux de croissance des germes semble uniformément assez lent; dans le cas de la sérine au moins, la courbe différentielle serait une droite (*fig.* 1).

2° *Milieux* 2. — L'apparition de l'ammoniaque et la disparition des acides aminés semblent anarchiques. De toutes façons, ces phénomènes sont ralentis. De plus, les tubes ont été rapidement envahis par des Champignons (*Penicillium*) qui formaient un tampon mycélien épais à la surface des milieux et paraissaient avoir trouvé un milieu idéal pour leur hétérotrophie.



Courbes de consommation des acides aminés et d'apparition de l'ammoniaque.

Courbe d'apparition de l'ammoniaque. } En I : milieu n° 1;
Courbe de disparition de la glycine. } en II : milieu n° 3, C/N = 15.
Courbe de disparition de la glycine. En II : milieu n° 3, C/N = 28.
Courbe d'apparition de l'ammoniaque. } En I : milieu n° 1.
Courbe de disparition de la sérine. }

3° *Milieux* 3. — Les phénomènes se répètent d'une façon presque identique pour les trois acides aminés : d'une part, l'apparition de l'ammoniaque est aussi régulière qu'en 1, lorsque le C/N des milieux est voisin de 15; elle est le plus souvent irrégulière dans l'autre cas. D'autre part, pour les deux types de milieux (C/N = 15 et 28), la disparition de l'acide aminé est rapide et régulière : elle suit de très près ou peut même gagner de vitesse l'apparition de l'ammoniaque. Le taux de croissance des germes est uniformément élevé; les différentielles seraient des droites proches des ordonnées.

Des essais quantitatifs sont en cours, pour lesquels nous employons des milieux composés de plusieurs acides aminés et comprenant ou non du pyruvate. Chaque jour, les acides aminés sont séparés par chromato-

graphie et dosés. Notre premier essai concerne l'alanine, la sérine, la leucine et l'acide glutamique. Les résultats précédents semblent confirmés. On constate que l'acide glutamique est utilisé aussi vite que la sérine; la leucine se situe à leur suite. Nous reviendrons ultérieurement sur ces recherches.

Ces faits confirment tout d'abord des résultats de West et de Lochhead (3), de nous-même (4) et de différents auteurs, qui tendaient à prouver que les micro-organismes du sol *utilisent assez difficilement* les acides aminés *employés isolément*. On remarque ensuite que les germes révèlent un taux de croissance qui varie en fonction du milieu. Or on sait que le taux de croissance des bactéries dépend essentiellement de la source et de la quantité de carbone mises en jeu. Le rôle favorisant de l'acide pyruvique est donc dû très probablement aux facilités qu'il offre aux réactions de dégradation des acides aminés (transamination, par exemple), comme au carbone disponible qu'il apporte et qui est donc facilement utilisable; à mesure en effet que le rapport C/N des milieux augmente, la disparition de l'acide aminé s'accélère et l'apparition de l'ammoniaque devient plus capricieuse. Dans les milieux « équilibrés », l'azote aminé est donc utilisé dans sa presque totalité par les micro-organismes. La libération d'ammoniaque, lors des phénomènes de l'ammonification, est bien le signe d'une insuffisance du milieu en carbone. Cet azote ammoniacal libre provient de l'azote aminé qui, faute de carbone *utilisable*, n'est pas employé par les germes au cours de leur métabolisme. On rencontre là un bon exemple de l'intrication existant entre le cycle de l'azote et celui du carbone.

(*) Séance du 19 décembre 1960.
(1) H. de Barjac et J. Pochon, *Ann. Inst. Pasteur*, 85, 1953, p. 82.
(2) J. Augier et R. Moreau, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 131.
(3) P. M. West et A. G. Lochhead, *Can. J. Research*, C, 18, 1940, p. 129.
(4) R. Moreau, *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 2e série, Méd. et Pharm., 3, 1959, p. 69.

(*École nationale de Médecine et de Pharmacie de Besançon : Botanique.*)

ALGOLOGIE. — *Sur le cycle cytologique du* Nemalion helminthoides *(Velley) Batters.* Note (*) de M. **Francis Magne**, présentée par M. Lucien Plantefol.

A l'inverse de ce qui était jusqu'à présent admis, et comme le révèlent des dénombrements de chromosomes, la méiose n'a pas lieu, chez le *Nemalion helminthoides*, au moment de la première division du zygote. Les carpospores sont diploïdes, ainsi que les plantules qu'elles engendrent; ces dernières sont très vraisemblablement des tétrasporophytes.

Les Floridées qui ont jusqu'à présent fait l'objet de recherches nucléaires peuvent, au point de vue de leur cycle cytologique, être réparties en deux groupes, selon la place où s'effectue la méiose.

Chez la plupart d'entre elles, la réduction chromatique a lieu longtemps après la fécondation; la longue phase diploïde qui s'intercale entre ces deux phénomènes est représentée par le carposporophyte et le tétrasporophyte, tandis que le gamétophyte représente la phase haploïde. Toutes ces algues, dont le type est le *Polysiphonia* étudié pour la première fois par Yamanouchi ([1]), ont un développement caractérisé par un cycle cytologique haplo-diplophasique.

Chez d'autres Floridées, moins nombreuses, la réduction chromatique se placerait immédiatement après la fécondation; ainsi la phase diploïde serait réduite au seul zygote. Ce dernier produit bien, comme dans le cas précédent, un carposporophyte, mais ce dernier serait haploïde et les carpospores formées engendreraient directement le gamétophyte, le tétrasporophyte inconnu étant supposé ne pas exister. Ainsi en serait-il du *Nemalion helminthoides*, du *Scinaia furcellata* (Turner) Bivona et du *Batrachospermum moniliforme* Roth. [Le *Bonnemaisonia asparagoides* (Wood.) C. Ag., longtemps rangé dans ce groupe, doit en réalité être considéré comme étant du type *Polysiphonia*, comme je l'ai montré dans une précédente Note ([2])]. Chez ces trois espèces, le développement serait donc caractérisé par un cycle cytologique tout entier haplophasique.

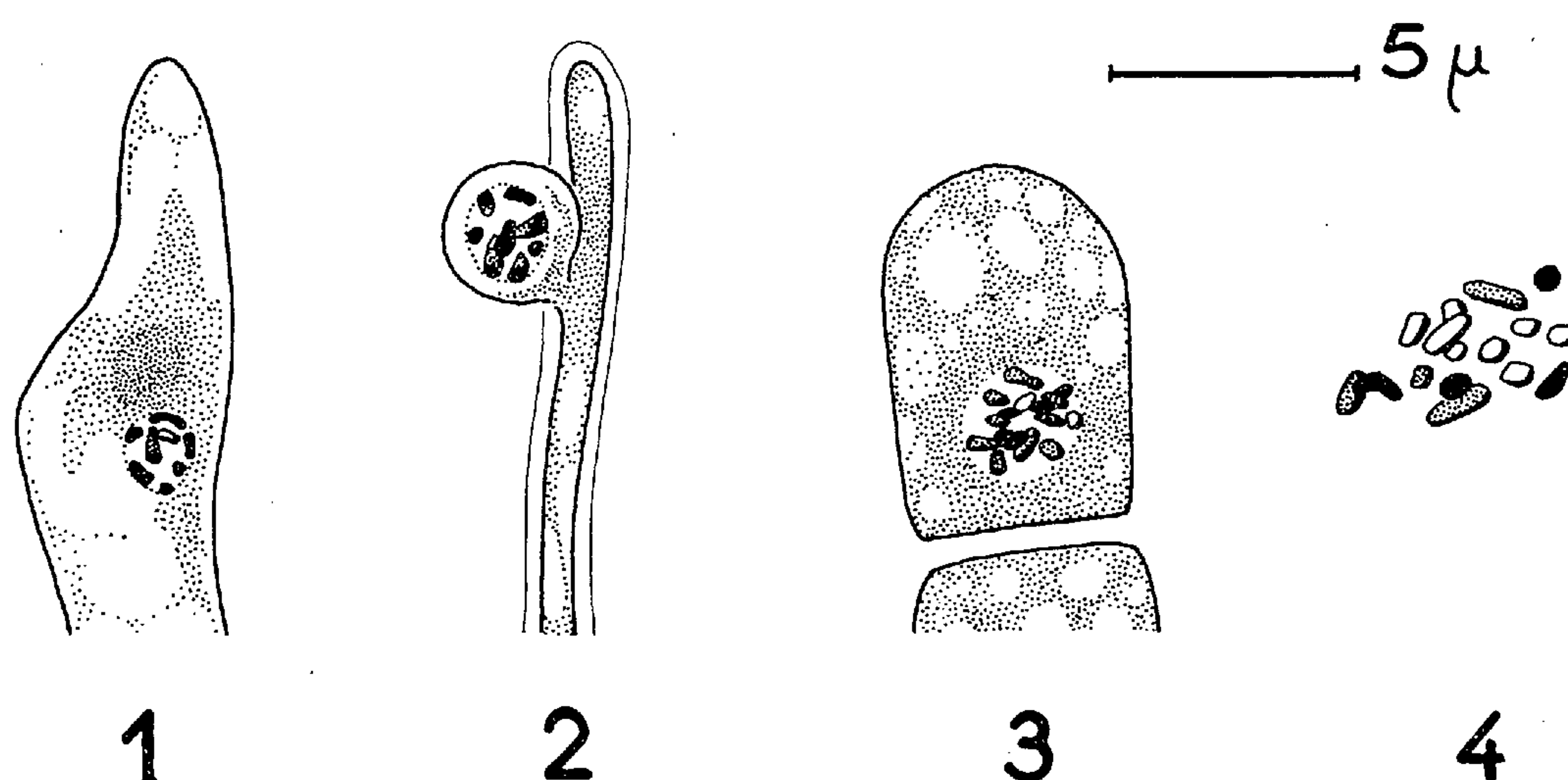
Pour diverses raisons, j'ai repris l'étude caryologique du *Nemalion helminthoides* à partir de plantes provenant de plusieurs localités du Finistère (îles de Duon et du Beclem dans la baie de Morlaix; pointe de Dinan; pointe de Beg an Fry).

Cette étude a montré d'une façon constante :

1° que le nombre haploïde de chromosomes est 8, comme on peut le constater dans les noyaux en fin de prophase au cours de la mitose des cellules végétatives du gamétophyte (*fig.* 1), au cours de la formation des spermaties, au cours de la division de la spermatie (*fig.* 2) préalable à la fécondation;

2° que le nombre de chromosomes visibles en fin de prophase des mitoses, tant dans le carposporophyte (*fig.* 3) que dans les plantules issues des carpospores (*fig.* 4) est diploïde ($2n = 16$).

On est invinciblement amené à tirer de ces faits deux conclusions importantes. Tout d'abord, que la méiose n'a pas lieu, comme on le croyait auparavant, au cours de la première division du zygote. Ensuite, que les plantules diploïdes issues des carpospores ne peuvent être l'origine du gamétophyte puisque celui-ci, dans la nature, est haploïde. On peut, à titre d'hypothèse, suggérer que ces plantules sont en réalité des débuts de tétrasporophytes, porteurs de tétrasporocystes dans lesquels doit avoir



1, prophase d'une mitose végétative; 2, prophase, au cours de la division d'une spermatie fixée sur le trichogyne; 3, prophase d'une mitose au cours de la formation des carpospores (15 chromosomes visibles); 4, prophase mitotique dans la cellule apicale d'une germination de carpospore comprenant déjà plusieurs centaines de cellules. (Colorations par la méthode de Feulgen.)

lieu la méiose indispensable à l'accomplissement du cycle cytologique; ce sporophyte serait alors, ou bien complètement inconnu, ou bien déjà connu et considéré jusqu'à présent comme une espèce totalement distincte du *Nemalion helminthodies*.

Il faut noter, à l'appui des idées exprimées ci-dessus, que les travaux dont on disposait jusqu'à présent sur le cycle du *Nemalion* ne pouvaient entraîner une adhésion totale à la conception classique.

Tout d'abord, il n'a jusqu'à présent pas été possible, ni par des observations dans la nature, ni par des cultures, d'observer le déroulement complet du cycle du *Nemalion*; Chemin, qui est sans doute celui qui a conduit le plus loin dans le temps la culture des plantules, n'a pu en obtenir que des filaments indifférenciés et stériles ([3]).

Ensuite, les études caryologiques consacrées à ce sujet sont très contradictoires. Wolfe ([4]), comme moi-même, a bien constaté que les noyaux

du jeune carposporophyte étaient diploïdes; mais, désireux d'expliquer malgré tout un cycle où le tétrasporophyte était inconnu, il a admis sans preuves que la méiose devait se placer entre le début des filaments carposporophytiques et la formation des carpospores. Pour Kylin ([5]), la méiose aurait lieu dès la première division du zygote; il pense en effet avoir observé une diacinèse; mais la figure qu'il en donne n'est guère convaincante, d'autant plus qu'elle montre 10 gemini (?), nombre en désaccord avec celui ($n = 8$) qu'apportent les travaux des trois autres caryologistes qui ont examiné la même espèce. Cleland ([6]), enfin, pense aussi avoir observé la méiose au cours de la première division du zygote. Mais les différents stades de la prophase hétérotypique qu'il illustre sont loin d'avoir la netteté quasi-caricaturale qui est d'ordinaire un de leurs caractères essentiels, de sorte que ces images peuvent tout aussi bien être interprétées comme celles d'une simple prophase mitotique. En revanche, il figure distinctement des chromosomes en nombre haploïde au cours d'une mitose dans une plantule (sa figure 73), ce qui est en flagrante contradiction avec les résultats exposés dans cette Note.

En conclusion, il est ardemment souhaitable que le problème du *Nemalion*, ainsi posé, suscite de nouvelles recherches. Il faudrait reprendre l'étude caryologique sur des plantes récoltées en des lieux très divers, et aussi reprendre la culture des plantules à l'aide des techniques modernes, pour les amener à constituer un gamétophyte si la conception classique est vraie, ou bien à produire des tétraspores comme le voudrait l'hypothèse formulée dans les lignes ci-dessus.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) *Bot. Gaz.* (Tokyo), 42, 1907, p. 401-449.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2742.

(3) *Rev. gén. Bot.*, 49, 1937, p. 5-164.

(4) *Ann. Bot.*, 18, 1904, p. 607-630.

(5) *Ber. Bot. Ges.*, 34, 1916, p. 257-271.

(6) *Ann. Bot.*, 33, 1919, p. 323-351.

(*Station biologique de Roscoff.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Passage de deux à trois hélices foliaires chez le* Sarothamnus scoparius *Koch.* Note (*) de M. **Pierre Vescovi**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La tige principale et les rameaux axillaires du *Sarothamnus scoparius* Koch présentent très régulièrement trois hélices foliaires ([1]); la troisième hélice naît normalement postérieurement aux deux autres; son apparition coïncide avec celle d'un nouveau centre générateur de feuilles intercalé au point végétatif.

1. *Passage de deux à trois hélices foliaires chez la tige principale.* — L'observation de plantes d'un an du *Sarothamnus scoparius* montre (*fig.* 1 et 2) que la tige présente d'abord quatre angles nets, chaque segment foliaire occupant à peu près un quart de sa circonférence. Les premières feuilles formées après les cotylédons sont sensiblement opposées-décussées, mais rapidement les entre-nœuds s'allongent et l'opposition disparaît, faisant place à la disposition alterne. Ces premières feuilles se répartissent suivant deux hélices foliaires ayant chacune pour origine l'un des deux cotylédons, la contiguïté entre les segments foliaires d'une même hélice, ainsi que les contacts parastiques entre hélices différentes, se faisant par juxtaposition. Ce n'est qu'à partir de la sixième feuille en moyenne que la tige présente cinq angles nets et acquiert sa phyllotaxie normale à trois hélices.

Le segment foliaire de la première feuille de la troisième hélice est en contact avec les segments de deux feuilles successives d'une hélice primitive, les contacts parastiques se faisant par chevauchement avec le segment le plus ancien et par juxtaposition avec le segment le plus récent (*fig.* 1 et 2). L'apparition de cette troisième hélice foliaire est brusque et ne s'accompagne d'aucune perturbation dans la disposition alterne des feuilles sur la tige : elles se répartissent sur trois hélices au lieu de deux, mais conservent un angle de divergence de 2/5. Aucune feuille ni aucun segment foliaire doubles ou dédoublés n'ont été observés.

Explication des figures (*suite*).

(Fig. 1, 2, 3, 4, 5 : Étalement des tiges et des rameaux dans un plan avec représentation semi-schématique des segments foliaires. *Échelles* : Fig. 1 : hauteur × 1/2, largeur × 1; Fig. 2 : hauteur × 1, largeur × 5; Fig. 3, 4, 5 : hauteur × 1/2, largeur × 5.)

Fig. 6 et 7. — Coupes transversales dans de jeunes bourgeons axillaires (deux hélices).

Fig. 8. — Coupe transversale dans un bourgeon terminal de rameau axillaire (trois hélices).

Fig. 9. — Coupes transversales dans un bourgeon axillaire ayant formé six feuilles et montrant l'apparition de la troisième hélice foliaire; *en a* : base du bourgeon (deux hélices); *en b* : niveau d'insertion de la première feuille (f 6) de la troisième hélice.

Fig. 10. — Coupe transversale sous l'apex d'un bourgeon axillaire ayant formé 14 écailles et feuilles, et montrant que la troisième hélice est apparue avec la huitième feuille (f 8).

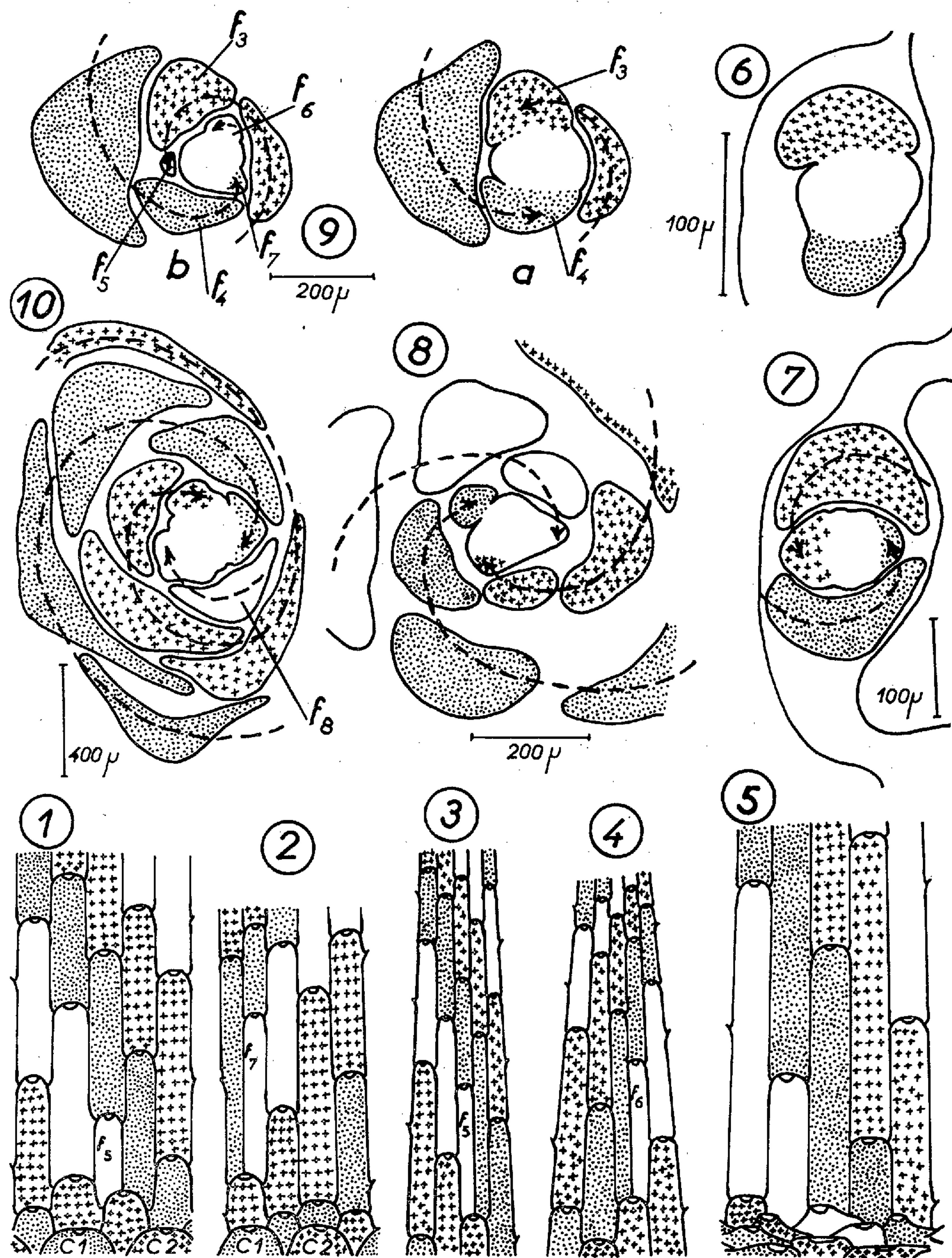


Fig. 1 et 2. — Apparition de la troisième hélice foliaire chez la tige principale. (Fig. 1 : Tige à trois hélices senestres; f 5 première feuille de la troisième hélice. Fig. 2 : Tige à trois hélices dextres; f 7 première feuille de la troisième hélice. C_1, C_2 : cotylédons.)

Fig. 3 et 4. — Apparition de la troisième hélice foliaire chez les rameaux axillaires anticipés. (Fig. 3 : Rameau à trois hélices senestres; f 5, première feuille de la troisième hélice. Fig. 4 : Rameau à trois hélices dextres; f 6, première feuille de la troisième hélice.)

Fig. 5. — Apparition de la troisième hélice foliaire chez un rameau axillaire normal à trois hélices senestres; la troisième hélice commence avec la cinquième écaille formée.

2. *Passage de deux à trois hélices foliaires chez les rameaux axillaires.* — A moins qu'il ne s'agisse de rameaux axillaires anticipés, il y a d'abord formation avant l'hiver, chez les bourgeons axillaires végétatifs, de quelques écailles à entre-nœuds très courts. Le rameau axillaire ne présente jamais d'emblée trois hélices. La base du rameau montre quatre angles; la plupart des écailles et les premières feuilles, plus ou moins opposées-décussées, sont disposées suivant deux hélices (*fig.* 3, 4 et 5). Mais très rapidement, après la formation de la cinquième écaille ou feuille en moyenne, naît la première feuille de la troisième hélice qui s'intercale entre les deux premières hélices exactement comme sur la tige principale, le rameau présentant alors cinq angles (*fig.* 3, 4 et 5). Ici non plus aucune perturbation dans la disposition des feuilles sur la tige n'accompagne la brusque apparition de la première feuille de la troisième hélice.

Les coupes transversales de bourgeons axillaires sont intéressantes à observer. Chez un tout jeune bourgeon (*fig.* 6 et 7), les feuilles apparaissent à peu près en position opposée-décussée suivant deux hélices (un léger décalage existe toutefois entre la formation de deux primordiums opposés). Par contre chez un bourgeon terminal de rameau axillaire (*fig.* 8) les feuilles réparties sur trois hélices sont formées par trois centres générateurs. Enfin chez des bourgeons d'âge intermédiaire qui ont produit au moins cinq ou six feuilles, on peut déceler l'apparition de la première feuille de la troisième hélice (*fig.* 9) : un centre générateur est né dans une région du point végétatif qui était normalement dans la phase de repos relatif et la première feuille qu'il formera (f 6) sera intercalée entre deux feuilles successives de l'une des deux hélices primitives. La première feuille de la troisième hélice se décèle encore sur des coupes de bourgeons plus âgés (ayant formé 14 feuilles et écailles, par exemple sur la figure 10).

Conclusions. — Chez le *Sarothamnus scoparius* Koch., l'apparition de la troisième hélice foliaire est due à la formation d'un nouveau centre générateur de feuilles; elle ne provient pas d'un dédoublement de l'un des centres générateurs préexistants et ne modifie en rien leur fonctionnement. Ce qui est remarquable, c'est la constance du phénomène ainsi que sa stabilité : toutes les tiges et rameaux étudiés montrent le passage de deux à trois hélices, mais nous n'avons jamais rencontré d'échantillons ayant gardé leurs deux hélices initiales ou les ayant retrouvées par disparition du troisième centre générateur. En outre, les premières feuilles étant toujours disposées suivant deux hélices, il apparaît, une fois encore, que la disposition des feuilles suivant deux hélices doit représenter le type phyllotaxique normal chez les Dicotylédones.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) P. Vescovi, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2625.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *En relation avec la composition du milieu de culture* Alternaria tenuis *montre soit un rythme exogène de zonations, soit un rythme endogène de* 50 h. Note de M. **Stephan Jerebzoff**, transmise par M. Henri Gaussen.

Alternaria tenuis a été cultivé à l'obscurité complète, ou bien soumis à des héméropériodes de 12 h, ou encore aux mêmes photocycles suivis d'une longue période obscure. Sur extrait de pomme de terre, les zonations n'apparaissent que pendant l'application des stimulus lumineux : le rythme est alors de 24 h. Sur extrait de malt, au contraire, les zonations se forment dans tous les cas : le rythme est de 24 h au cours de l'action des photocycles et de 50 h à l'obscurité.

Selon des conceptions communément admises et énoncées notamment par Bünning [1], des cycles journaliers de lumière-obscurité ou de haute et basse température peuvent provoquer chez les végétaux des variations rythmiques de 24 h, qui affectent différentes manifestations physiologiques. Un tel rythme peut apparaître sans qu'il y ait une tendance interne au déroulement périodique de la manifestation considérée : il est dit *exogène*. Par contre, dans de nombreux cas, le rythme biologique se poursuit, au moins pendant un certain temps, après qu'on a supprimé les variations des facteurs externes qui ont provoqué son apparition : il est alors dit *endogène*. La formation des zonations chez les champignons révèle souvent de tels rythmes, exogènes par exemple chez certains *Penicillium* [7], *Trichothecium roseum* [8] ou *Aschochyta rabiei* [2], plus rarement endogènes, chez *Monilia fructigena*, *M. laxa* et *M. fructicola* [3].

J'ai recherché si l'incapacité reconnue de nombreux champignons à présenter des rythmes endogènes de zonations était due à l'absence de mécanismes périodiques internes pouvant régir ce processus, ou bien pour une large part à des conditions expérimentales défavorables.

Pour m'en assurer je me suis servi d'un certain nombre d'organismes parmi lesquels *Alternaria tenuis*, déjà étudié par Gallemaerts (1911). Cet auteur a établi que le champignon, cultivé sur jus de pruneaux gélosé, présente des zonations à raison d'une par jour sous l'action de photopériodes journalières de 12 h. Mais ce phénomène ne se produit pas après cessation des stimulus lumineux précités, à l'obscurité complète, en éclairement continu uniforme, ou bien encore lorsque des alternances journalières de haute et basse température sont appliquées. *A. tenuis* peut donc être classé parmi les organismes à rythmes exogènes.

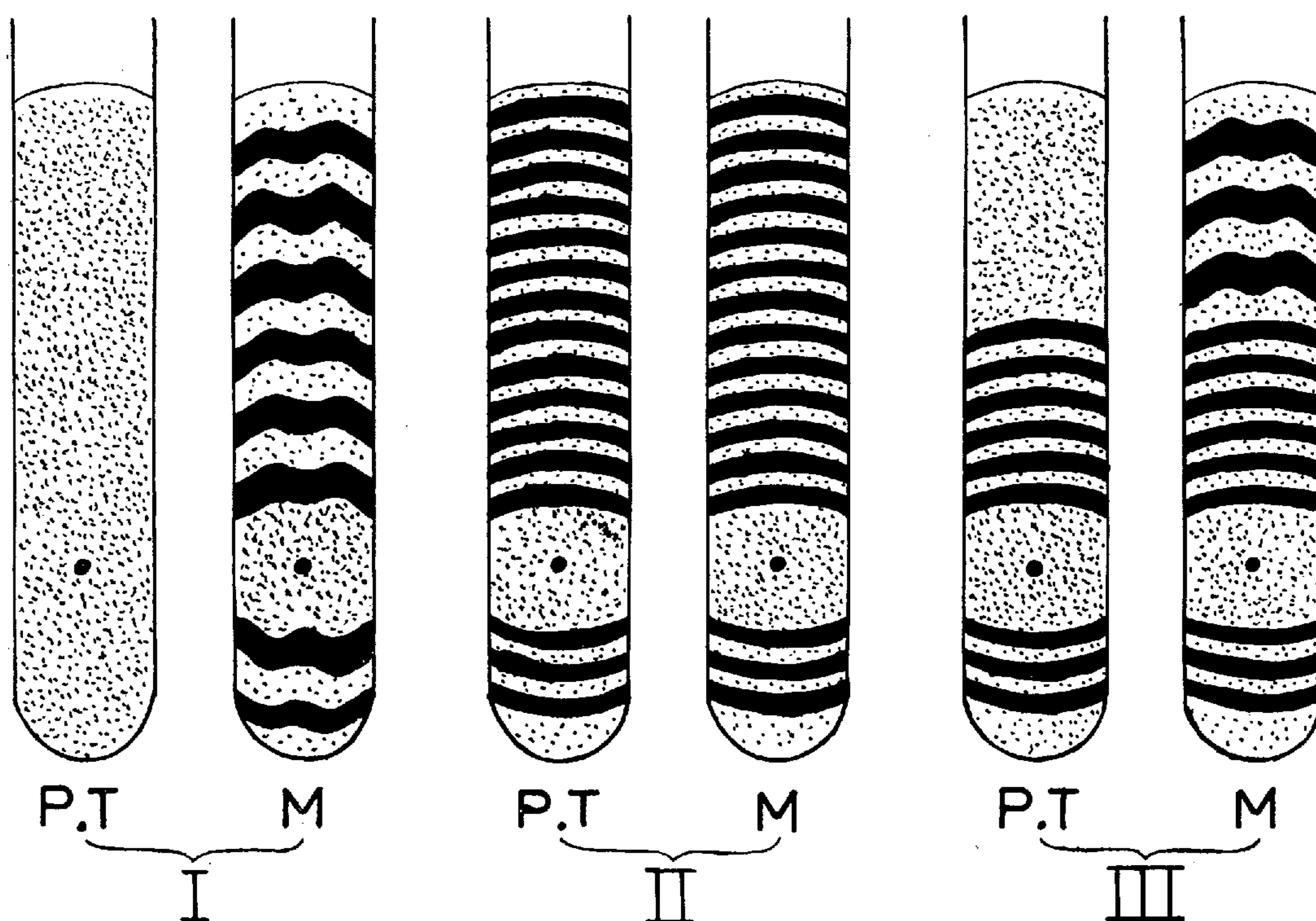
J'ai utilisé dans mes expériences *A. tenuis* auct. souche n° 225 de la mycothèque du Muséum d'Histoire naturelle de Paris. Les milieux nutritifs contenaient par litre, soit l'extrait aqueux de 50 g de pommes de terre pelées, soit 5 g d'extrait de malt « Difco », additionnés de 17 g de gélose, et ont été stérilisés à 105° C pendant 20 mn. Leur pH était de 5,5 environ.

L'ensemencement a été effectué à la lumière à partir de cultures développées sur extrait de pomme de terre.

Les cultures maintenues pendant 15 jours à 23 ± 0,5° C ont été soumises à l'une des trois conditions ci-après : obscurité complète; photopériodes journalières de 12 h ($i = 250$ lx); enfin héméropériodes de 12 h pendant 8 jours, puis obscurité pendant les sept derniers jours.

Les faits suivants ont été établis :

— *sur extrait de pomme de terre*, l'aspect des cultures reste non zoné à l'obscurité (*fig.* 1, PT). Deux jours environ après l'ensemencement et en



Réactions, au cours de 15 jours de culture, d'*Alternaria tenuis* en fonction de la composition du milieu et des conditions d'éclairement. Sur extrait de pomme de terre (PT); sur extrait de malt (M); à l'obscurité continue (I); en héméropériodes de 12 h pendant 15 jours (II); sous les mêmes héméropériodes pendant 8 jours, puis à l'obscurité continue (III).

régime d'héméropériodes de 12 h des zonations apparaissent, à raison d'une par 24 h. Il s'en forme 13 en 15 jours si les traitements lumineux sont poursuivis jusqu'à la fin (*fig.* 2, PT), et seulement 6 s'ils sont arrêtés au bout de 8 jours et les cultures placées à l'obscurité (*fig.* 3, PT).

— *sur extrait de malt*, et à l'obscurité complète, il se forme six zonations en 15 jours (*fig.* 1, M). La période du rythme (calculée en divisant la distance qui sépare deux zonations successives par la vitesse de croissance en surface par heure des filaments) est de 48 à 52 h selon les répétitions. Comme dans le cas précédent, en photocycles journaliers fournis pendant 15 jours, il apparaît 13 zonations, soit une par jour (*fig.* 2, M). Si cet éclairement est

interrompu au bout de 8 jours de culture, les six premières zonations sont formées sous un rythme de 24 h, tandis que la sortie des trois zonations nées à l'obscurité se produit sous un rythme de 50 h (*fig.* 3, M).

On peut retenir de l'ensemble de ces données que :

1° En accord avec les recherches de Gallemaerts (1911) sur jus de pruneaux gélosé, les faits ci-dessus montrent que, sur extrait de pomme de terre également, les zonations n'apparaissent chez *A. tenuis* que sous l'action des alternances lumière-obscurité. Après la fin des éclairements ce rythme ne persiste pas, ce qui montre ici aussi son caractère exogène.

2° Sur extrait de malt un rythme endogène d'une période de 50 h se manifeste à l'obscurité et à température constante. Sur ce même milieu, le rythme de zonations suit une période de 24 h sous des alternances journalières lumière-obscurité, mais prend une période de 50 h dès que l'obscurité complète est à nouveau appliquée. Comme chez *Molinia fructicola* [6] l'apport d'un produit donné a provoqué l'apparition d'un rythme interne de zonations chez *A. tenuis* en l'absence d'excitation physique. L'extrait de malt, comme l'extrait de levure, doit donc contenir un ou plusieurs facteurs susceptibles de déclencher, un rythme endogène de zonations, mais d'un type différent dans les deux cas.

Donc la classification des rythmes en exogènes et endogènes repose surtout sur le comportement des différents organismes par rapport aux conditions physiques du milieu externe. Par exemple, le rythme de zonations de *Penicillium* [7] qui ne persiste pas en l'absence de stimulus physiques, est considéré comme exogène. Celui de *Monilia fructicola* [5] qui se poursuit sur milieu de base plusieurs jours après l'action d'une seule excitation lumineuse, est endogène. *A. tenuis* constitue le cas d'un organisme chez lequel le caractère des rythmes de zonations est sous la dépendance non seulement des conditions physiques externes mais aussi du milieu de culture. Ce fait pose sous un jour nouveau le choix du critérium à utiliser pour distinguer les rythmes exogènes et endogènes.

Par ailleurs, nous venons de voir que si le rythme endogène induit chez *A. tenuis* par l'extrait de malt a une période de 50 h à l'obscurité, la période du rythme de zonations sur ce même milieu est de 24 h en régime d'alternances journalières lumière-obscurité. Peut-on parler, dans ce cas, d'une modification de la période du rythme interne sous l'action des photocycles ou bien s'agit-il d'un phénomène différent ? Les expériences en cours apporteront peut-être une réponse à cette question.

(1) E. Bünning, *Entwicklungs- und Bewegungsphysiologie der Pflanze*, Springer, 1953, p. 441-442.
(2) A. Hafiz, *Brit. Mycol. Soc. Trans.*, 34, 1951, p. 259-269.
(3) M. P. Hall, *Ann. Bot.*, 47, 1933, p. 544-578.
(4) V. Callemaerts, *Rec. Inst. Bot. Leo Errera*, 8, 1911, p. 211-223.
(5) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 976-979.
(6) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1384-1387.
(7) H. Sagromsky, *Flora*, 139, 1952, p. 300-313.
(8) H. Sagromsky, *Biol. Zblt.*, 75, 1956, p. 385-397.

PHYTOCHIMIE. — *Influence de l'acide gibbérellique sur les leucoanthocyanes du Houblon.* Note (*) de MM. **Albert Stefen Nash** [1], **Philippe Lebreton** et Mlle **Josette Piolat** [2], présentée par M. Roger Heim.

La distribution des leucoanthocyanes dans lee cônes de houblon, envisegee sons son aspect quantitatif global, se révèle indépendante des modifications morphologiques provoquées par l'acide gibbérellique : à l'augmentation de poids des cônes correspond, en effet, une diminution corrélative de leur teneur en leucodérivés. Le mode de culture en présence de ce facteur de croissance ne présente donc pas d'intérêt pour la production des tanins leucoanthocyaniques des cônes de houblons.

Les recherches entreprises par l'un d'entre nous [3] ont montré que des pulvérisations de solutions d'acide gibbérellique sur des plants de houblon, *Humulus lupulus* L., ont une nette influence sur la croissance de cette espèce végétale : ainsi, à la dose de $12{,}5.10^{-6}$, le poids moyen des cônes frais passe-t-il de 0,77 à 1,10 g. Cette augmentation pondérale semble toutefois se manifester aux dépens de certains constituants chimiques de la plante : la teneur en résines ou acides-amers, résines-α (humulone) en particulier, subit une très nette diminution; les résines totales passent de 21,8 à 9,7 %, les résines-α de 10,2 à 1,8 %.

Il nous a donc semblé tout particulièrement intéressant d'examiner l'influence du traitement sur d'autres constituants des cônes de houblon, également importants du point de vue brassicole, et sur les leucoanthocyanes en particulier; ceux-ci représentent en effet 2 % en moyenne du poids sec des cônes de houblon, soit la majeure partie des tanins de cette espèce végétale [4]; leur rôle se manifeste notamment dans les phénomènes d'instabilité colloïdale de la bière [5].

Deux leucodérivés sont présents dans les cônes de houblon :

— leucocyanidine (hexahydroxy-3.4.5.7.3'.4'-flavanne);

— leucodelphinidine (heptahydroxy-3.4.5.7.3'.4'.5'-flavanne).

Les résultats suivants ont été obtenus pour une série de dosages sur des cônes témoins et traités [résultats en % poids « sec » (12 % d'humidité)] :

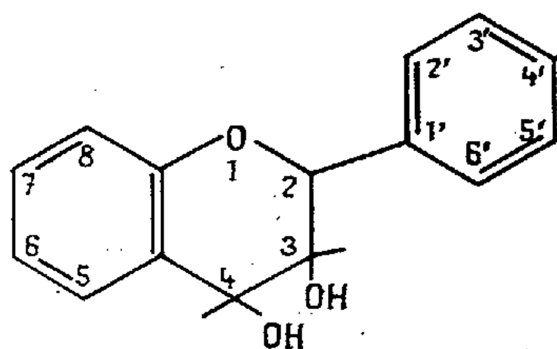
Cônes témoins	2,12 ± 0,15 %	en leucoanthocyanes totaux
dont	71,5 ± 2	parties de leucocyanidine pour
	28,5 ± 2	parties de leucodelphinidine
Cônes traités	1,51 ± 0,15 %	en leucoanthocyanes totaux
dont	77,5 ± 2	parties de leucocyanidine pour
	22,5 ± 2	parties de leucodelphinidine

Résultant du traitement gibbérellique, il apparaît donc une diminution de la teneur globale en leucoanthocyanes atteignant la valeur relative significative de 29 ± 7 %; mais si l'on tient compte des poids moyens

respectifs des cônes (soit sensiblement 155 et 220 mg en poids sec), on constate que leur capacité individuelle d'accumulation ou de synthèse en est demeurée rigoureusement *inchangée*. La répartition des deux formes leucoanthocyaniques semble modifiée en faveur de la leucocyanidine, mais les différences relevées sont faibles.

Pas plus que dans le cas des résines, ce traitement ne présente donc d'intérêt pour la production des tanins leucoanthocyaniques des cônes de houblon; toutefois, le métabolisme des leucodérivés, contrairement à celui des résines, n'est pas affecté, sous l'aspect quantitatif global, par l'acide gibbérellique, celui-ci se bornant à *diluer* les leucoanthocyanes dans le contexte végétal inerte.

De plus, cette absence de tout antagonisme entre acide gibbérellique et leucoanthocyanes interdit, semble-t-il, d'attribuer à ces derniers le rôle



Structure dihydroxy-3.4-flavanique des leucoanthocyanes.

d'un facteur de croissance chez l'*Humulus lupulus*, c'est-à-dire de généraliser les conclusions de Shantz et Steward (6) relatives au pouvoir mitotique de composés leucoanthocyaniques pour des cultures de tissus végétaux.

Il est vrai cependant que l'acide gibbérellique est considéré comme favorisant le gigantisme cellulaire et non les processus de mitose; cette différence dans le mode d'action justifierait déjà l'absence de toute relation entre les métabolismes respectifs des deux composés, sans même envisager le problème de la spécificité d'action des facteurs de croissance à l'égard des divers organismes végétaux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE :

— Traitement du houblon, échantillonnage : *voir* (3).

— Dosage des leucoanthocyanes : *voir* (4), (5) et ci-dessous :

Teneur globale. — On utilise la réaction sensible et spécifique de transformation des leucodérivés en anthocyanes, en milieu acide à chaud; les anthocyanes formés sont extraits au *n*-butanol et fournissent ainsi un mode indirect de dosage, par mesure de la densité optique à 550 mμ (spectrophotomètre Beckmann). Un témoin de leucocyanidine, traité dans les mêmes conditions standard (HCl 2.N, 2 × 25 mn au bain-marie bouillant) permet l'étalonnage des mesures.

Proportion leucocyanidine-leucodelphinidine. — Formés et extraits comme précédemment, les anthocyanes correspondants sont analysés par papyrographie monodimensionnelle (solvant « Forestal », acide acétique-eau-HCl concentré : 30-10-3); les chromatogrammes sont dépouillés au lecteur photométrique de bandes (Titromatic Quéré) en lumière verte : la planimétrie des pics d'absorption lumineuse permet ainsi le dosage relatif des deux leucoanthocyanes.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) Carlton and United Breweries Ltd.; Hop Research Station; Melbourne (Australie).

(2) Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon (France).

(3) A. S. Nash, P. D. Mullaney, *Nature*, 1960, p. 25.

(4) P. Lebreton, *P. J. Brass. Belg.*, 2641-2643, 1957, p. 253, 275 et 288; P. Lebreton, *Brass. Fr.*, 13, 1958, p. 104.

(5) G. Michel et P. Lebreton, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1071; G. Michel, B. Gagnaire et P. Lebreton, *Wallerstein Lab. Comm. U. S. A.*, 20, 1957, p. 233.

(6) E. M. Shantz et F. C. Steward, *Plant Physiol.*, 30, 1955, Proc. Meet. Suppl. XXXV.

ZOOLOGIE. — *Comparaison des glandes androgènes d'Amphipodes appartenant à des genres hypogé* (Niphargus) et *épigé* (Gammarus). Note (*) de MM. **Roger Husson** et **François Graf**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours de ses recherches sur la sexualité du Crustacé Amphipode *Orchestia gammarella* Pallas, H. Charniaux-Cotton (1) a décrit chez le mâle une glande qu'elle dénomma « glande androgène »; en effet, greffée sur une femelle, cette glande détermine l'apparition des caractères sexuels mâles et change l'ovaire en testicule.

Chez *Orchestia cavimana* Heller, F. Graf (2) a montré qu'à la naissance tous les individus possèdent des ébauches de glandes androgènes et de canaux déférents qui, dans la suite du développement postembryonnaire, n'évolueront que chez les mâles; il y a donc une antécédence des glandes androgènes par rapport à la différenciation testiculaire qui démontre l'intervention de ces glandes dans le déterminisme des caractères sexuels mâles.

Notons que pour désigner la glande androgène, D. B. Carlisle (3) préfère utiliser l'expression « the vas deferens gland » (glande du canal déférent).

Ces glandes sont, en effet, accolées aux canaux déférents en position plus ou moins variable suivant le Crustacé envisagé; découvertes chez les Amphipodes, elles ont été retrouvées non seulement chez les autres Péracarides, mais aussi chez les Phyllocarides, les Eucarides et les Hoplocarides (4).

Il était intéressant d'étudier le cas des Amphipodes hypogés (genre *Niphargus*) et de comparer la glande androgène de ces Crustacés cavernicoles avec celle d'Amphipodes épigés (genre *Gammarus*). Nous nous sommes adressés à deux espèces de Niphargus provenant des eaux souterraines du Nord-Est de la France (*N. virei* Chevreux et *N. aquilex aquilex* Schiödte); quant à *Gammarus* nous avons étudié des *G. pulex pulex* L. récoltés aux environs immédiats de Dijon.

Du point de vue anatomique la glande androgène de *Niphargus virei* se situe entre deux faisceaux musculaires au niveau du coude du canal déférent et à environ 0,5 mm de l'apophyse génitale; elle se présente schématiquement sous forme d'un triangle dont le plus grand côté (longueur de la glande), accolé au canal déférent, atteint environ 200 μ chez un animal de 21 mm de long pour une hauteur (plus grande largeur de la glande) d'environ 75 μ. Chez *Niphargus aquilex*, la glande androgène est presque entièrement localisée dans le coxopodite du septième péréiopode.

Si, à titre comparatif, nous envisageons un *Gammarus* de 13 mm nous constatons que la glande androgène y est beaucoup plus importante :

longueur de 500 à 600 μ pour une largeur correspondant à peu près à celle de la glande de *Niphargus*.

Du point de vue histologique nous constatons aussi des différences. Colorées au carmin acétique de Sémichon les glandes androgènes de *Niphargus* montrent des noyaux bien colorés (diamètre de 4 μ) alors que le cytoplasme est totalement incolore (diamètre des cellules de 10 μ).

Les glandes androgènes de *Gammarus* fixées et colorées dans des conditions absolument identiques présentent par contre une coloration plus uniforme, le cytoplasme prenant lui aussi le colorant (taille des noyaux 6 μ, des cellules 16 à 20 μ).

De plus on constate que, si chez *Gammarus* les cellules sont bien individualisées avec grosses vacuoles, chez *Niphargus* les contours cellulaires sont peu nets et les vacuoles réduites et rares.

Nous avons examiné les glandes androgènes de *Niphargus* et de *Gammarus* sur plusieurs individus et à diverses périodes de l'année et nous avons toujours pu faire les mêmes constatations. Nous pouvons donc penser que les différences observées d'une façon constante dans les deux genres hypogé et épigé ne sont pas dues à deux états dissemblables de sécrétion.

La glande androgène de *Niphargus*, outre qu'elle est beaucoup moins importante que chez *Gammarus*, montre donc une activité cellulaire réduite (incolorabilité du protoplasme, rareté des vacuoles) reflétant une activité glandulaire amoindrie.

Nous retrouvons donc par l'étude comparative des glandes androgènes de Crustacés Amphipodes hypogés et épigés le fait général bien connu maintenant [5], [6], [7] que les animaux cavernicoles se caractérisent par un métabolisme très ralenti.

(*) Séance du 19 décembre 1960.
(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 780.
(2) *Bull. Soc. Sc. Nancy*, 17, 1958, p. 223.
(3) *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 38, 1959, p. 381.
(4) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1960, p. 110.
(5) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 219.
(6) *Ann. Spéléol.*, 15, 1960, p. 127.
(7) *Vie et Milieu*, 10, 1959, p. 321.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

PROTISTOLOGIE. — *L'appareil de Golgi chez* Proteromonas lacertæ-viridis (*Grassi*). Note (*) de M. **Louis Joyon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les *Proteromonas lacertæ-viridis* sont des Flagellés fréquents dans le rectum des Lézards. Ce sont des organismes de forme généralement lancéolée, longs en moyenne de 10 à 20 μ. Ils sont pourvus de deux flagelles insérés en avant, l'un fonctionnant comme tractelle, l'autre traînant à l'arrière, chacun possédant son propre grain basal réuni au noyau par un rhizoplaste. Pour Prowazek, ce rhizoplaste s'insère à l'intérieur du noyau, tandis que pour P.-P. Grassé il y a insertion sur un centrosome accolé à la surface nucléaire ([1]), ([2]). Cette opinion semble confirmée par les figures originales de Kuhn publiées par Doflein, dans son traité de Protistologie ([3]). Autour du rhizoplaste, on trouve une ou plusieurs bagues chromatiques : Hirschler pense qu'elles représentent l'appareil de Golgi, mais il décrit en même temps aussi un appareil parabasal ([4]). Pour Alexeiff, ces bagues sont de nature mitochondriale ([5]), tandis que P.-P. Grassé les interprète comme un paracentrosome ([2]). Il existe enfin à hauteur et en arrière du noyau un organite très développé en forme de boudin. La plupart des auteurs admettent qu'il représente l'appareil parabasal : en effet, « paracentrosome » et « appareil parabasal » présentent également les réactions chromatiques et cytochimiques de l'appareil de Golgi. Entre toutes ces opinions, le choix en microscopie optique était difficile; le microscope électronique permet de le faire avec plus d'aisance.

Les grains basaux sont reliés au noyau par un système fibrillaire complexe (*fig.* 1 et 2) dont nous préciserons l'ultrastructure dans un autre travail. La surface antérieure du noyau est déprimée en un étroit et profond sillon (*fig.* 3). C'est au fond de cette échancrure et sur la membrane nucléaire même que viennent s'insérer les fibrilles rhizoplastiques, sans que nous puissions mettre en évidence, à ce niveau, la moindre structure centrosomienne. Les bagues ou « paracentrosomes » représentent en réalité l'appareil de Golgi (*fig.* 1, 2 et 3). Celui-ci montre une structure tout à fait caractéristique mais avec une disposition toutefois inhabituelles.

Il est formé d'un véritable cylindre de lamelles golgiennes empilées les unes sur les autres et édifiant un manchon autour du rhizoplaste. Compte tenu de la taille de la cellule, son importance est considérable; sur les coupes longitudinales, on peut facilement compter plus de 30 doubles feuillets superposés. L'ensemble donne naissance de chaque côté à de nombreuses vésicules golgiennes. Les lamelles les plus profondes arrivent en contact avec les sommets du noyau et de cet énorme organite considéré comme « parabasal » et dont nous examinerons plus loin l'ultrastructure (*fig.* 1, 2 et 3).

Préalablement notons que nous retrouvons les mitochondries classiques telles qu'elles ont été décrites en microscopie optique par P.-P. Grassé (1), (2) qui s'est heurté à de grandes difficultés pour les mettre en évidence. Elles sont particulièrement pauvres en crêtes et leur stroma est très peu osmiophile (*fig.* 4). Ces caractères expliquent sans doute les difficultés rencontrées au cours de leur coloration, en microscopie optique.

Quant au présumé « parabasal », il présente une ultrastructure très différente de celle d'un appareil de Golgi. Il est entouré d'une membrane double dont la paroi interne envoie des digitations vers l'intérieur (*fig.* 2, 4 et 5), digitations qui dessinent des crêtes et surtout des tubules : l'ultrastructure de cet organite est donc tout à fait comparable à celle d'une mitochondrie de Protiste. Nous ne pouvons toutefois pas préciser s'il existe ou non un rapport entre lui et le chondriome classique. Notons simplement qu'à l'inverse de celui-là, les tubules sont, ici, nombreux dans un stroma réduit et osmiophile.

A quelle formation convient-il de rattacher cet organite ? Il présente un certain nombre d'analogies avec le cinétoplaste décrit chez les Trypanosomidés et les Bodonidés. Comme dans ces deux cas, sa division est synchrone de celle du noyau, et il présente comme eux les réactions chromatiques de l'appareil de Golgi, propriétés qui ont souvent conduit les chercheurs à des interprétations erronées. Du point de vue ultrastructural, d'après les quelques études que nous possédons, il y a en commun entre l'organite de *Proteromonas*, la partie postérieure du cinétoplaste des Trypanosomidés (6), (7), (8), (9), (10), (13) et le cinétoplaste du Bodonidé *Cryptobia helicis* (12), la présence de tubules internes et d'une membrane double périphérique. Il n'a, pas plus que ces formes, aucun contact direct avec le cinétosome. Il faut noter cependant, ici déjà, une discordance : chez le Trypanosomidé *Strigomonas oncopelti* (11), le cinétoplaste est relié au cinétosome. Il en existe d'autres : le cinétoplaste de *Proteromonas* a une densité de tubules considérable par rapport à celle décrite chez celui des Trypanosomidés ou Bodonidés. Enfin, chez ce même *Proteromonas*, l'organite est homogène, jamais différencié en deux régions et sans fibrilles internes, ce qui explique, sans doute, certaines différences cytochimiques.

EXPLICATION DES FIGURES.

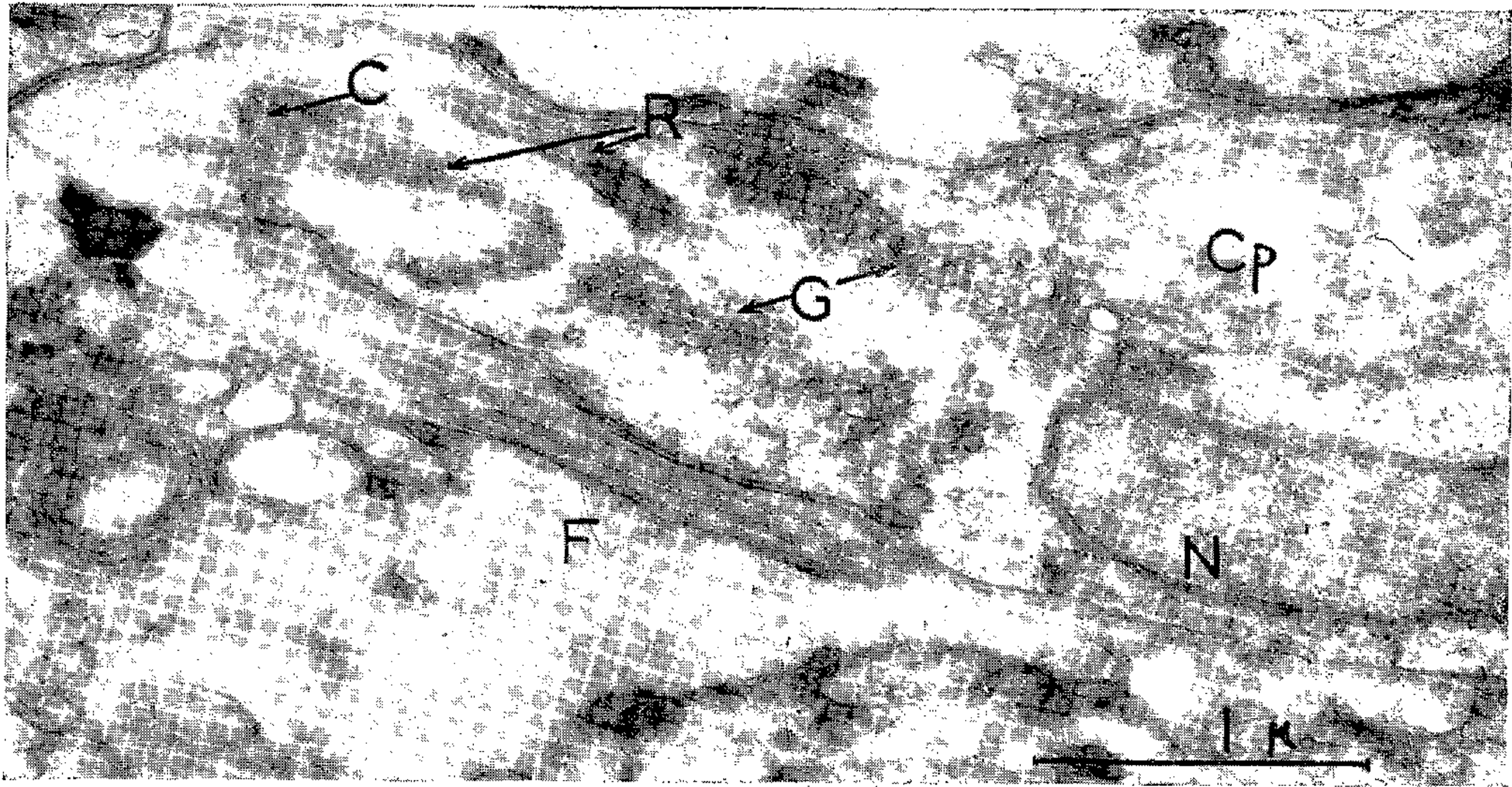
Fig. 1. — *Proteromonas lacertæ agilis*. Coupe longitudinale et médiane de la portion antérieure de la cellule montrant un centrosome (C), l'ensemble compliqué du rhizoplaste (R), l'appareil de Golgi (G) en contact avec les sommets du cinétoplaste (Cp) et du noyau (N). (G × 30 000.)

Fig. 2. — Coupe longitudinale et légèrement oblique de la région antérieure, avec le rhizoplaste (R), l'appareil de Golgi (G), le noyau (N) et le cinétoplaste (Cp). (G × 33 000.)

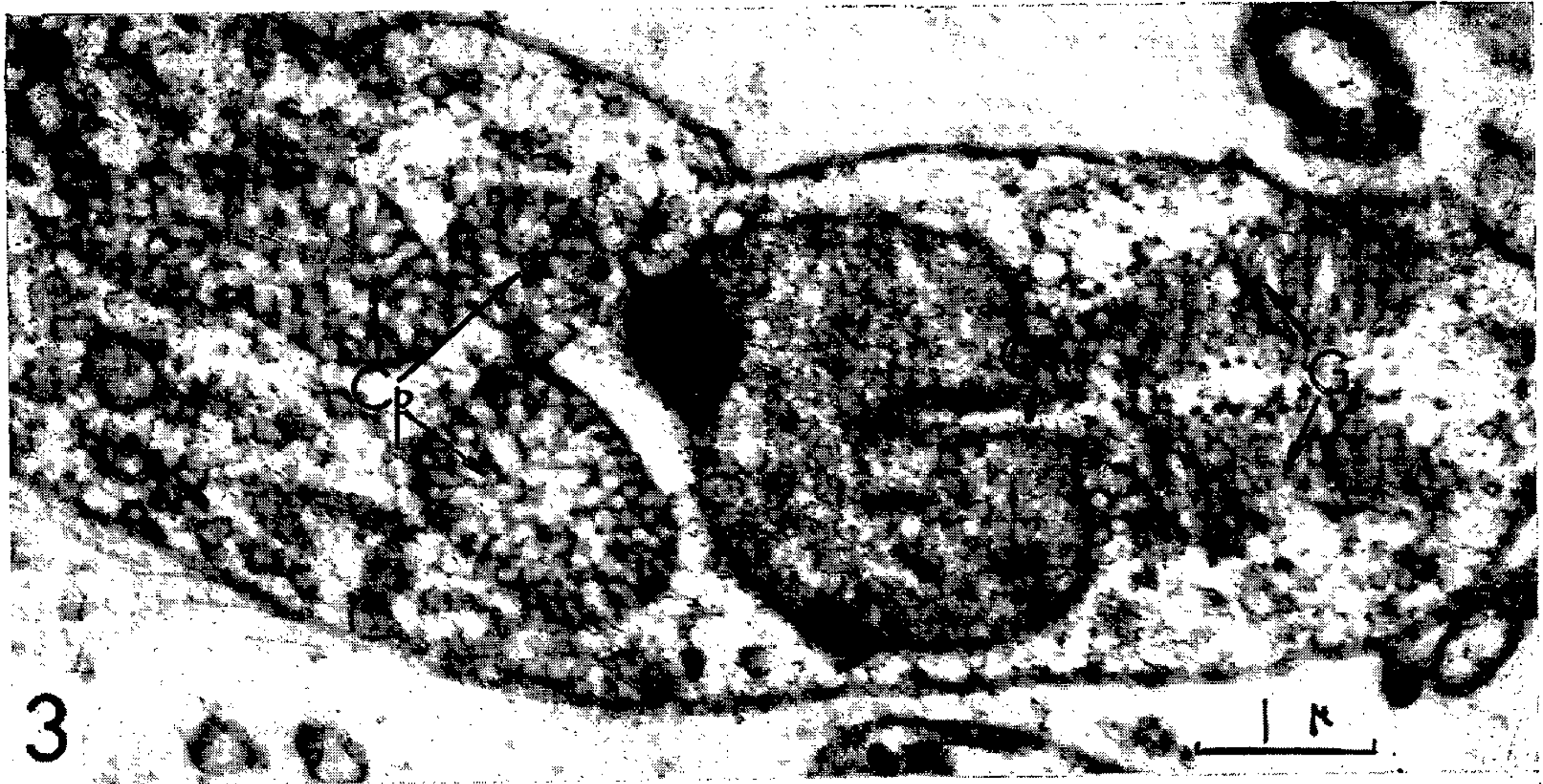
Fig. 3. — Coupe transversale dans la gouttière nucléaire (Gn). (G × 17 000.)

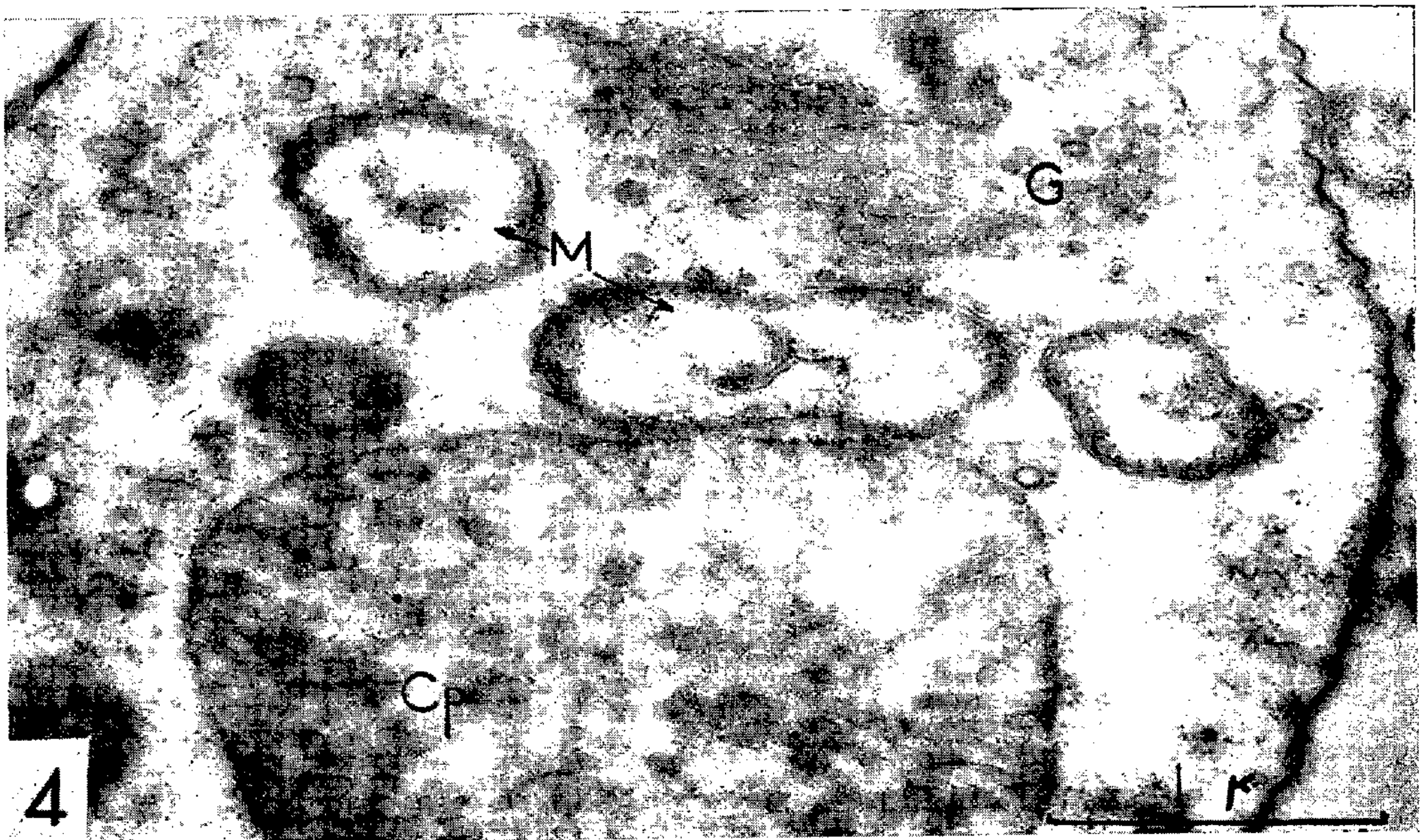
Fig. 4. — Coupe mettant en évidence la différence entre chondriome (M) et cinétoplaste (Cp). (G × 33 000.)

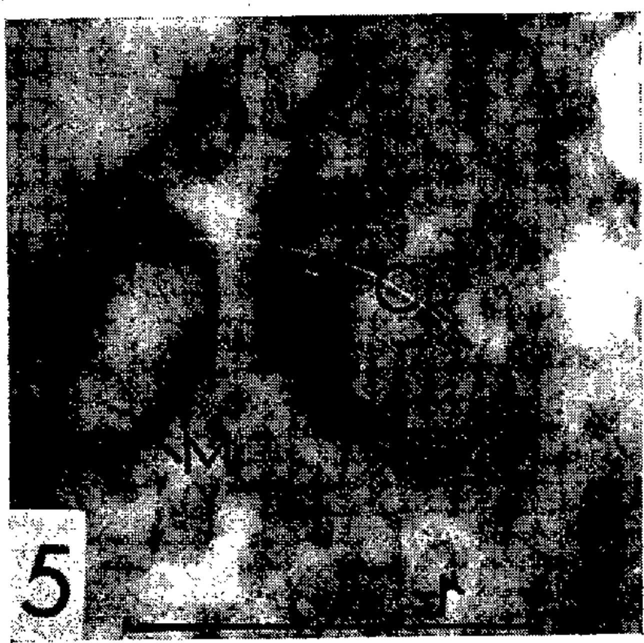
Fig. 5. — Coupes dans deux niveaux du cinétoplaste, l'un, *à gauche*, riche en tubules, l'autre, *à droite*, essentiellement formé de crêtes. (G × 33 000.)

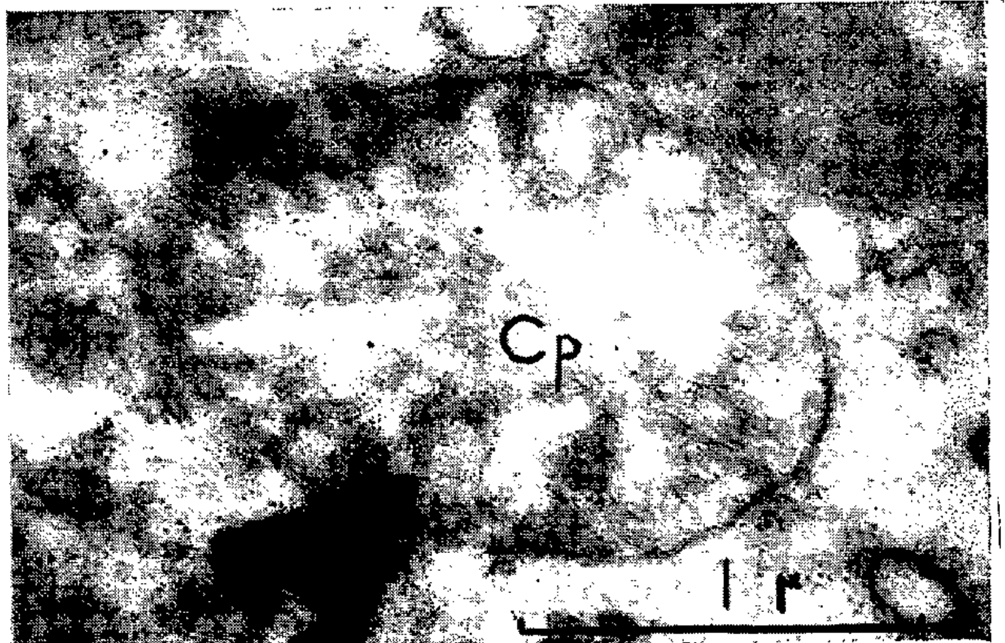

C
R
G
Cp
F
N
1 µ


R
G
N
Cp
2


3
Cp
G
1 μ


4
M
G
Cp
1 μ


5
G
M
μ


Cp
1 μ

Ainsi donc, il semble prématuré de conclure à une homologie totale entre le cinétoplaste de *Proteromonas*, de *Cryptobia* et des Trypanosomidés, avant de connaître plus parfaitement la cytochimie et l'ultrastructure d'un plus grand nombre de types de ces Zooflagellés.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) P.-P. GRASSÉ, *Arch. Zool. Exp. Gén.*, 65, n° 6, 1926.
(2) P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, 1, fasc. 1, Paris, 1952.
(3) F. DOFLEIN, *Lehrbuch der Protozoenkunde*, Iéna, 1929.
(4) J. HIRSCHLER, *C. R. Soc. Biol.*, 98, 1928, p. 1101.
(5) A. ALEXEIFF, *Arch. für Protist.*, 60, 1927-1928, p. 268-286.
(6) N. DAS GUPTA, A. GUHA et M. DE, *Exp. Cell. Res.*, 6, 1954, p. 353-360.
(7) E. ANDERSON, L. H. SAXE et H. W. BEAMS, *J. Parasitol.*, 42, 1956, p. 11-16.
(8) P. CH. CHANG, *J. Parasitol.*, 42, 1956, p. 126-136.
(9) CH. K. PYNE, *Exp. Cell. Res.*, 14, 1958, p. 388-397.
(10) CH. K. PYNE et J. CHAKRABORTY, *Protoz.*, 5, (4), 1958, p. 264-268.
(11) R. W. HORNE et B. A. NEWTON, *Exp. Cell. Res.*, 15, 1958, p. 103-111.
(12) CH. K. PYNE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1912.
(13) T. B. CLARCK et F. G. WALLACE, *J. of Protoz.*, 7, n° 2, 1960, p. 115-124.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CYTOLOGIE. — *Étude de l'ultrastructure des zones synaptiques dans les ganglions sympathiques de la Grenouille.* Note (*) de M. **Jacques Taxi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les caractères particuliers des zones synaptiques des ganglions lombaires de la Grenouille sont précisés à l'aide du microscope électronique. Aux vésicules présynaptiques habituelles s'ajoutent des vésicules plus volumineuses de type neurosécrétoire. Une formation sous-synaptique est mise en évidence, liée aux zones épaisses et denses de la membrane postsynaptique.

L'existence connue depuis longtemps, dans les ganglions sympathiques de la Grenouille, d'un important appareil périneuronal, dont la nature préganglionnaire a été bien établie par Fedorow et Matwejewa [1], permettait de penser qu'ils constitueraient un matériel favorable pour l'étude des synapses ganglionnaires en général, dont l'abord s'était révélé difficile dans le cas des Mammifères (Taxi) [2].

Les ganglions sympathiques lombaires de la Grenouille sont fixés *in situ* par le téroxyde d'osmium à 2 % tampónné selon Palade à pH 7,4 et traités ensuite par les méthodes habituelles pour l'examen au microscope électronique.

Le cytoplasme des neurones présente, en plus des constituants morphologiques habituels décrits par Palay et Palade [3], de nombreuses inclusions denses, d'aspect très varié, qui feront l'objet d'une étude ultérieure.

Les zones synaptiques sont aisément reconnaissables grâce aux critères adoptés depuis les recherches de De Robertis et Bennett [4] et Palay [5] : apposition des membranes pré- et postsynaptiques, présentant souvent à certains niveaux une épaisseur et une densité aux électrons plus grandes; présence de vésicules présynaptiques. La question se pose de savoir si les zones de contact satisfaisant à ces critères, mais ne comportant pas d'épaisseur et de densité particulières des membranes en certains endroits doivent ou non être considérées comme des zones synaptiques (*pl.* II).

Dans les cas où ils existent, ces épaississements et accroissements de densité des membranes (*pl.* I, III et IV) ne paraissent pas placés au hasard

Explication des planches I et II.

Ganglions lombaires de Grenouille.

Planche I. — Zones de contact synaptique entre fibres nerveuses (*F* 1, *F* 2) et neurone (*N*); *G*, névroglie; *i*, milieu intercellulaire. On notera dans les fibres *F* 1 et *F* 2 l'abondance des mitochondries et des vésicules synaptiques. Les flèches encadrent une zone où les membranes synaptiques sont plus denses. (G × 28 000.)

Planche II. — Les zones F 1 et F 5 représentent les sections de l'appareil péricellulaire. Aucune des zones qui pourraient passer pour synaptiques ne présente de membranes épaissies ou plus denses. (G × 20 000.)

PLANCHE I.

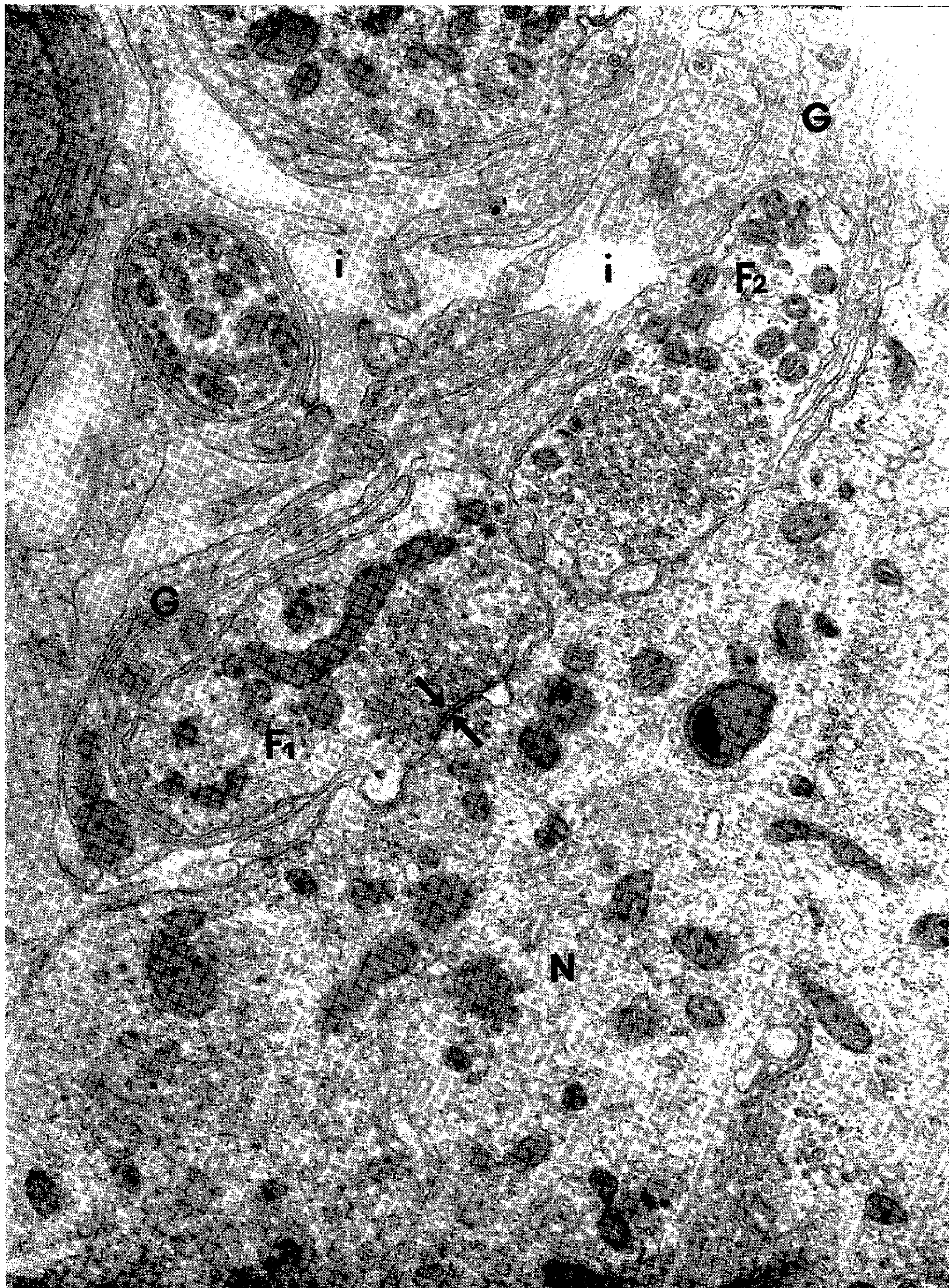


PLANCHE II.

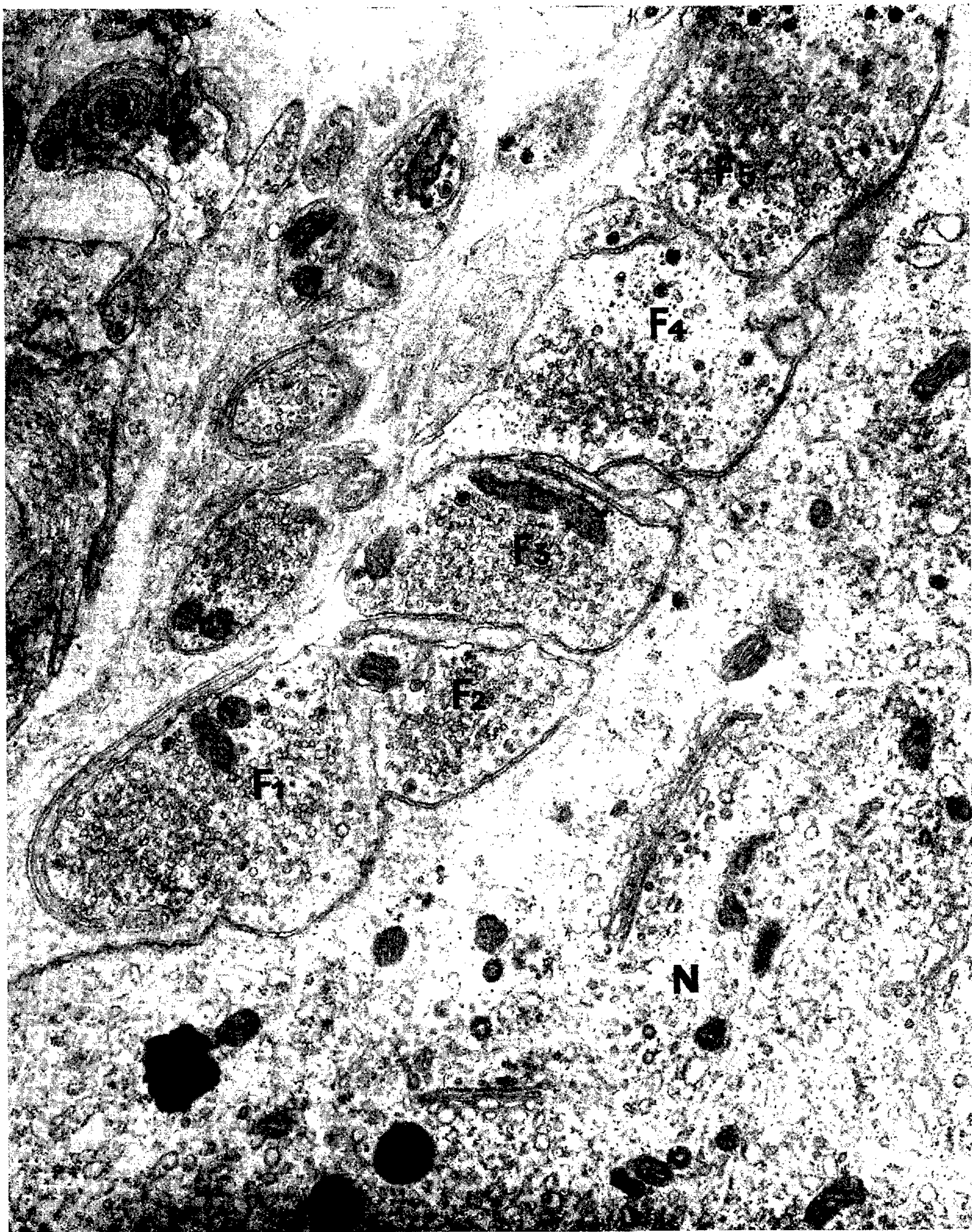
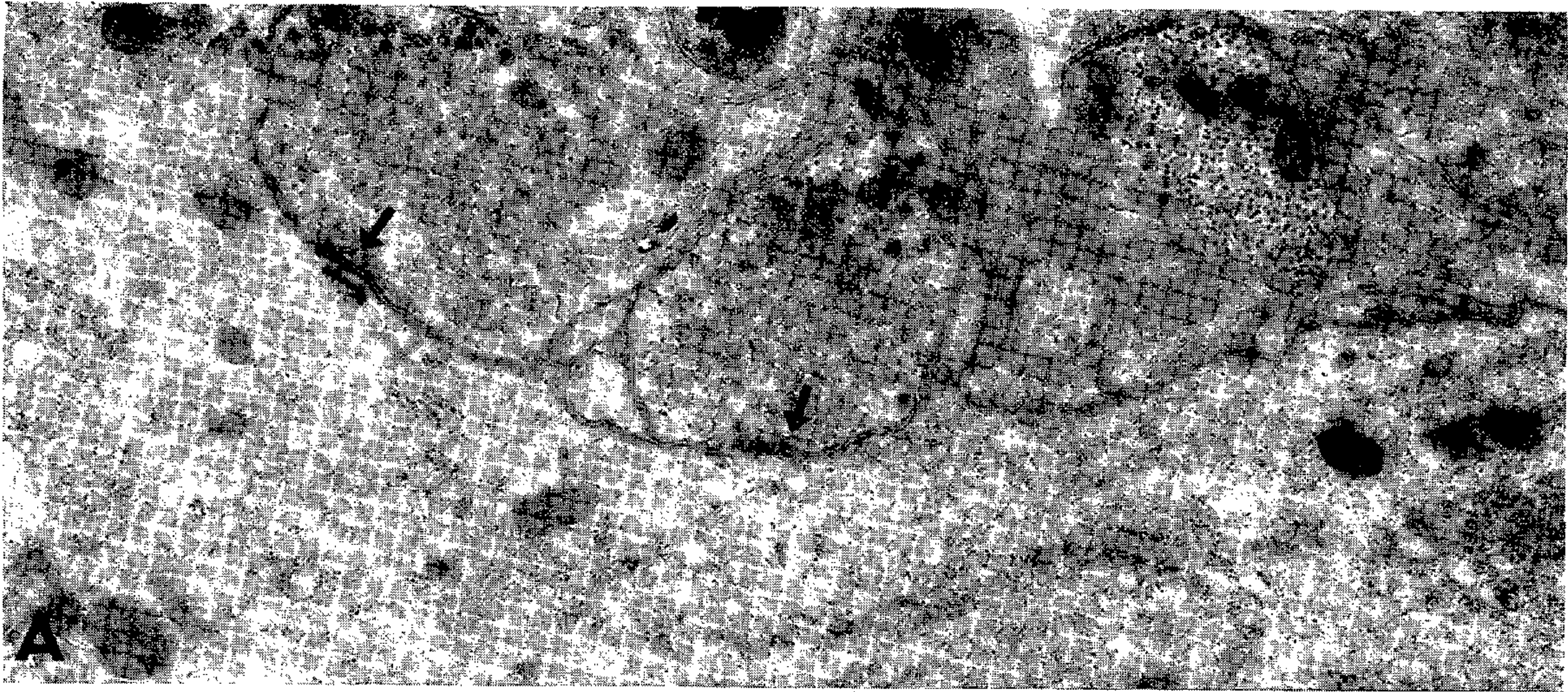
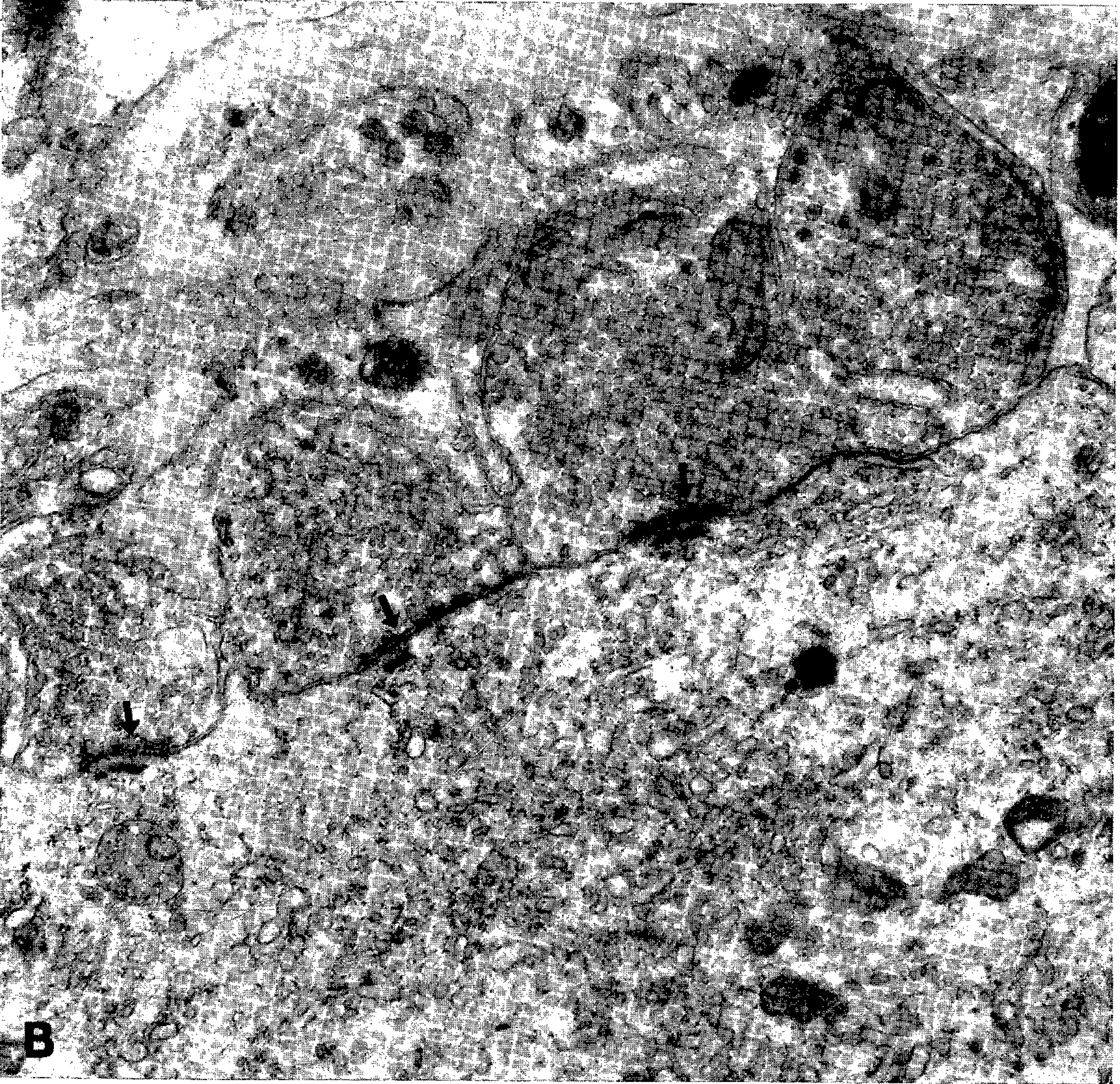


PLANCHE III.






V
P
N
A
B

EXPLICATION DES PLANCHES III ET IV.

Planche III. — Par opposition à la planche précédente, on remarque les zones de renforcement des membranes dans toutes les synapses observées (flèches). On observe également la présence au niveau de toutes les synapses de la formation postsynaptique dense. Sur la figure A, remarquer l'abondance des grains denses dans la fibre prétermi-nale située tout à fait à droite. A (G × 17 000); B (G × 27000).

Planche IV. — Image d'une zone synaptique. On remarque l'abondance des mitochondries (*m*) dans la partie présynaptique, celle des vésicules synaptiques (*V*) dans toute la zone contiguë au contact synaptique, et enfin celle des vésicules de type neurosécrétoire et des grains denses dans la zone la plus éloignée de ce contact. *N*, neurone; *p*, formation sous-synaptique. La zone comprise entre la membrane postsynaptique et cette formation est elle-même plus dense que le reste du neuroplasme.

en n'importe quel point de la zone d'apposition. C'est très souvent au niveau d'une saillie du neuroplasme postsynaptique qu'on peut les observer (*pl.* III).

Outre les vésicules synaptiques typiques, d'un diamètre de 300 à 500 Å, les terminaisons contiennent des vésicules beaucoup plus grandes (*pl.* IV, A) limitées par une membrane dense de 100 Å environ d'épaisseur; le diamètre de ces vésicules est de l'ordre de 1000 Å, et leur centre est occupé par une partie dense de 500 Å de diamètre. Ces vésicules sont assez semblables à celles que Palay ([6]) et Bargmann et Knoop ([8]) ont décrites dans des fibres dont l'activité neurosécrétrice est bien établie. Quelques-unes de ces grosses vésicules peuvent se trouver mêlées aux vésicules synaptiques, mais elles ne se trouvent généralement pas comme ces dernières au voisinage immédiat de la zone d'apposition des membranes (voir *pl.* IV, A). Accompagnant ces grandes vésicules, on rencontre souvent des grains denses ayant un diamètre approximativement égal à 100 Å (*pl.* III, A et IV, A). Il est exclu qu'il s'agisse de coupes transversales de filaments; leur position et leur association fréquente aux grandes vésicules suggèrent plutôt qu'ils sont liés à des phénomènes de neurosécrétion.

D'autres particularités concernent les zones postsynaptiques. Assez fréquemment, la membrane postsynaptique s'invagine pour former des sortes de saccules; mais ces dispositifs existent également en dehors des zones synaptiques. Il existe en revanche une formation sous-synaptique qu'on peut décrire sur des coupes approximativement perpendiculaires à la membrane postsynaptique comme une bandelette très dense, disposée à peu près parallèlement à la membrane postsynaptique, à une distance qui peut varier sur des coupes d'orientation inconnue entre 250 et 600 Å dans les cas que nous avons observés (*pl.* III, B et IV, A). L'épaisseur de cette formation, probablement de forme aplatie, est d'environ 500 Å; sa longueur peut varier entre quelques centaines d'angströms et 0,5 μ. Dans quelques cas, plusieurs de ces formations peuvent être disposées en tirets successifs; la membrane postsynaptique semble alors sur coupes soulignées d'un gros trait discontinu. Nous n'avons jamais observé de

telles formations en dehors des zones synaptiques où les membranes sont épaissies et plus denses. Notons que la zone qui les sépare de la membrane postsynaptique présente elle-même une densité un peu plus grande que les autres régions du neuroplasme. Il est pour l'instant difficile de savoir si l'inconstance de cette formation est réelle ou résulte seulement de l'orientation des coupes examinées. Le fait qu'elles ne soient pas visibles après fixation par le permanganate de potassium donne à penser qu'elles ne se rattachent pas au reticulum endoplasmique ni plus généralement à aucun système membraneux, qui sont bien mis en évidence par cette technique.

Un tel dispositif n'a jusqu'à présent été décrit dans aucune synapse. La structure dont on pourrait pour l'intant être tenté de rapprocher cette formation est l'appareil des épines dendritiques (*spine apparatus*) décrit par Gray (7) au niveau des neurones du cortex visuel du Rat.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) *Trav. Lab. Rech. Biol. Univ. Madrid*, 30, 1935, p. 379-401.
(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 564-567.
(3) *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 1, 1955, p. 69-88.
(4) *Anat. Rec.*, 118, 1954, p. 335.
(5) *Exp. Cell. Res.*, Suppl. 5, 1958, p. 275-293.
(6) *Progress in Neurobiology*, 2, P. Hœber, New York, 1957, p. 31-49.
(7) *J. Anat.*, 93, 1959, p. 420-435.
(8) *Z. Zellforsch.*, 46, 1957, p. 242-251.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B.,*
Faculté des Sciences, Paris,
et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie,*
C. N. R. S., Paris.)

HISTOCHIMIE. — *Contribution à l'histoenzymologie du rhinarium d'*Ovis aries *L.* (Ovinæ, *Baird* 1857). Note (*) de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les glandes du rhinarium du Mouton domestique élaborent une sécrétion basophile; riches en déshydrogénase et en leucyl-β-naphtylamidase, elles hydrolysent le glycérophosphate et l'adénosine triphosphate, l'acétate d'α-naphtol et l'acétylcholine. Un réseau nerveux à mailles serrées, doué d'activité acétylcholinestérasique entoure les acini; des terminaisons nerveuses claviformes, sous-épithéliales, hydrolysent l'acétyl et la butyrylcholine.

Chez la plupart des Mammifères la peau comprise entre les narines externes a un aspect particulier; glabre ou pourvue de poils rudimentaires, sur une surface variable suivant les espèces, elle est constamment humide; elle présente une ornementation spécifique et l'on a pu soutenir que les rhinoglyphies permettent l'identification des animaux domestiques avec autant de sécurité que les empreintes digitales permettent l'identification des humains. Cependant nous sommes dépourvus de données sur la structure de cette portion du tégument, apparemment impliquée dans des discriminations tactiles.

Chez *Ovis aries* L. le rhinarium est haut et étroit; il présente un pli vertical médian; de menus sillons dépriment sa surface glabre en une mosaïque de champs polygonaux, de tailles inégales, d'aspect porcelainé, pourvus d'un à trois points blancs, qui correspondent aux pores excréteurs des glandes rhinales. Le tégument qui entoure la zone glabre porte de nombreux orifices pilo-sébacés, dont les poils sont de moins en moins rudimentaires à mesure qu'on examine une région plus éloignée du centre du rhinarium.

Les glandes rhinales, formées de grappes d'acini associées en lobules, constituent une nappe glandulaire en forme de V ouvert vers le front, dont les branches se recourbent au-dessus des narines; la pointe du V correspond à l'extrémité antérieure du rhinarium et à la limite postérieure de la lèvre supérieure; elle contient deux glandes paramédianes, acineuses et lobulées, comme le reste de la masse glandulaire rhinale, mais distinctes de cette masse par leur plus forte basophilie au bleu de toluidine et leur plus faible activité déshydrogénasique; en effet, après réaction de Farber et Louvière, les deux glandes rhinales postérieures, qui forment les branches du V, sont uniformément pourpres, alors que les deux glandes rhinales antérieures, qui forment la pointe du V, sont lilacées et pourvus de canaux intra et interlobulaires pourpres.

L'importance de la nappe glandulaire rhinale varie avec les animaux; elle est plus grande chez les ♂ que chez les ♀. Chez une Brebis, chaque branche du V atteint 2 cm de long, 1,5 cm de large et 7 mm d'épaisseur,

c'est dire qu'elle est beaucoup plus étendue que la surface glabre du rhinarium et qu'elle s'étend au-dessous du tégument facial pourvu de phanères et de leurs glandes annexes sudoro-sébacées; les glandes sudoripares sont d'ailleurs peu importantes au niveau du tégument facial. Toute la partie du tégument qui reçoit les canaux excréteurs des glandes rhinales est réduite à un simple épithélium malpighien, sans poil ni glandes.

Étudiées sur coupes à la congélation de tissus frais, les glandes rhinales sont sans action sur diverses amines (tyramine, tryptamine, dopamine, sérotonine, histamine). Sans action sur l'alanyl-β-naphtylamide, les glandes rhinales hydrolysent fortement la leucyl-β-naphtylamide.

Étudiées sur coupes à la congélation de tissus fixés par le formol à 10 % neutre, les glandes rhinales hydrolysent rapidement l'adénosine triphosphate et le glycérophosphate; leur action sur ce dernier ester est plus forte en milieu acide qu'en milieu alcalin. Les glandes rhinales hydrolysent également l'acétate d'α-naphtol; leur activité acétylnaphtolestérasique est plus grande au niveau des canaux intra et interlobulaires qu'au niveau des acini. Peu actives sur la butyrylcholine, les glandes rhinales hydrolysent fortement l'acétylcholine; la mise en œuvre de ce dernier ester permet de mettre en évidence un réseau nerveux extrêmement ténu, à mailles serrées, entourant les acini, ainsi que de nombreux nerfs dermiques paraglandulaires et des fibres nerveuses satellites des canaux excréteurs des glandes. L'extrémité distale des canaux excréteurs et la zone avoisinante de la basale malpighienne sont pourvues de nombreuses terminaisons nerveuses claviformes, qui hydrolysent fortement et également la butyryl et l'acétylcholine; leur morphologie rappelle de très près les terminaisons nerveuses décrites dans le sac conjonctival du Chat et du Bœuf, après imprégnation argentique suivant Schofield, par Oppenheimer et coll. (1), ainsi que les terminaisons nerveuses labiales de *Bos taurus* L. (2).

Les glandes rhinales sont basophiles et contrastent, par exemple, avec les glandes salivaires palatines, dont une part importante des acini est métachromatique et alcianophile.

Par leur morphologie et par leur équipement enzymatique histochimiquement décelable, les glandes du rhinarium sont apparentées aux glandes salivaires. L'humidité permanente du rhinarium d'*Ovis aries* est entretenue par l'activité sécrétrice de ces glandes particulières, à innervation cholinergique.

(*) Séance du 19 décembre 1960.
(1) D. R. Oppenheimer, E. Palmer et G. Weddell, *J. Anatomy*, 92, 1958, p. 321-352.
(2) L. Arvy et W. Montagna, travail en cours.

(*Laboratoire de Physiologie du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

EMBRYOLOGIE. — *Développement de la cavité pulmonaire et de la cavité palléale chez* Lymnæa stagnalis *L.* (*Mollusque Gastéropode*). Note (*) de M. **Jean Régondaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La cavité pulmonaire de *L. stagnalis* provient de l'approfondissement d'une dépression que la torsion amène sur le flanc droit de l'embryon et dont l'ouverture deviendra le pneumostome. Contrairement à l'opinion classique, elle n'est pas l'homologue de la cavité palléale des Prosobranches. La cavité palléale est ici très réduite. Elle apparaît secondairement, lorsque le bord du manteau commence à surplomber le pneumostome encadré par l'anus et l'osphradium qu'elle abrite. Elle se prolonge par une cavité supra-nucale de formation plus tardive.

Anatomie comparée et embryologie montrent que chez les Prosobranches adaptés à la vie aérienne, la cavité palléale, s'est transformée en un « poumon » vascularisé. En est-il de même chez les Pulmonés ? C'est ce qu'admettent les traités classiques; or l'étude de la formation du poumon au cours du développement de *Lymnæa stagnalis* m'a conduit à une interprétation différente.

L'embryon, après un stade trochophorien, présente du côté dorsal une glande coquillière profondément invaginée, entourée d'un bourrelet à peine indiqué. Les cellules anales, entre lesquelles se percera l'anus, beaucoup plus tard, sont situées à la face ventrale de la masse viscérale. Celle-ci ne présente ni repli palléal saillant ni dépression tégumentaire.

Au stade correspondant à une jeune larve véligère, la glande coquillière, dévaginée est recouverte d'une mince protoconque en position oblique par rapport au plan de symétrie bilatérale. Le bourrelet palléal qui l'entoure s'étale plus vers l'avant du côté gauche que du côté droit. Dans la région ventrale du flanc droit apparaît une dépression de la paroi du corps, en avant des cellules anales et au-dessous du pore excréteur du rein définitif, où elle atteint son maximum de profondeur (25 μ environ). C'est la *première ébauche de la cavité pulmonaire* qui tend à s'enfoncer vers l'arrière dans la masse viscérale.

Ensuite commence la torsion caractéristique de la masse viscérale par rapport au complexe céphalo-pédieux qui s'individualise. L'ébauche pulmonaire qui s'approfondit est entraînée sur le côté droit et les cellules anales suivent le mouvement. Le bourrelet palléal devient saillant. La partie distale du rein est maintenant comprise entre le plafond du futur poumon et le tégument dorsal de la masse viscérale, recouvert par la coquille. Le pore excréteur s'ouvre au bord de l'invagination pulmonaire dont l'orifice deviendra le pneumostome. Les cellules anales, font toujours partie de l'épithélium externe, à la marge du bourrelet palléal latéro-ventral droit.

La première ébauche de l'organe de Lacaze-Duthiers (osphradium) apparaît immédiatement au-dessus et en avant du bord extérieur du pneumostome, elle est reliée au ganglion postérieur de la branche droite de la commissure viscérale par un filet nerveux.

La torsion se poursuivant amène le pneumostome plus dorsalement, du côté droit. Le bourrelet palléal droit forme un repli saillant qui surplombe l'orifice pulmonaire et l'osphradium. Les cellules anales sont aussi dépassées par l'extension de ce bourrelet et restent en dehors et en arrière du pneumostome. Le bourrelet palléal inférieur, morphologiquement gauche mais qui a été entraîné à droite par la torsion, produit une saillie qui deviendra le pavillon respiratoire en forme de clapet. On observe alors du côté droit, du fait de l'extension du manteau, une *cavité palléale rudimentaire* au fond de laquelle s'ouvre l'orifice pulmonaire encadré des cellules anales et de l'osphradium.

L'invagination du poumon s'accentue, gagnant le milieu du dos en repoussant le péricarde. Le rein est logé au plafond, entre l'épithélium pulmonaire et le tégument sous-coquillier, il rejoint l'arrière du péricarde avec lequel il communique par le pore réno-péricardique. Un réseau lacunaire qui rejoint l'oreillette, s'établit sous l'épithélium du plafond pulmonaire. Enfin, un repli palléal, en continuité avec celui de droite, se développe du côté dorsal à mesure que s'étend la coquille, il délimite une *cavité supra-nucale* dont le fond est constitué par l'affrontement du tégument corporel et de la paroi antérieure du poumon.

Dans la suite du développement, le poumon s'étend en une vaste cavité atteignant le côté gauche du corps où sera refoulé le cœur qui présente, de ce fait, la même orientation que chez les Prosobranches monotocardes.

Ainsi, l'étude précise de la morphogenèse conduit à considérer la cavité respiratoire de *Lymnæa* comme non homologue de la cavité palléale des Prosobranches.

Les recherches embryologiques sur les Basommatophores [sauf celles de l'école de Raven (1) qui n'a pas abordé directement ce problème] sont généralement anciennes. Certaines figures de Ray Lankester (2) pour *Lymnæa* et de Rabl (3) pour *Planorbis* montrent nettement l'ébauche pulmonaire, mais ces auteurs n'ont pas suivi complètement l'organogenèse. Une simple analogie topographique, superficielle a conduit à l'interprétation classique qui considère comme homologues la cavité palléale typique et la cavité pulmonaire des Pulmonés.

Cependant, en ce qui concerne les Pulmonés Stylommatophores, Heyder (4) et plus récemment Laviolette (5) ont montré que chez *Arion* l'ébauche du poumon apparaît avant l'extension du repli du manteau et que la cavité palléale est réduite à une crypte dans laquelle débouchent l'anus, le pneumostome et l'orifice rénal.

L'évolution des deux ordres principaux des Pulmonés serait donc caractérisée : par l'origine précoce d'une cavité pulmonaire d'un type différent de celle des Prosobranches aériens, par la réduction de la cavité palléale proprement dite suivant une tendance fréquente chez les Euthyneures et par le développement d'une cavité supra-nucale permettant la rétraction du céphalo-podium chez les Pulmonés à coquille hélicoïde normale.

(*) Séance du 19 décembre 1960.
(1) *Morphogenesis*, Pergamon Press, London, 1958, p. 1-311.
(2) *Quart. J. Micr. Sc.*, London, 14, 1874, p. 365-399.
(3) *Jena. Z. Naturw.*, 9, 1875, p. 195-240 et *Morphol. Jahrbuch.*, 5, 1879, p. 562-660.
(4) *Z. Wiss. Zool.*, Leipzig, 93, 1909, p. 90-156.
(5) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, Paris, 11, 1954, p. 427-535.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action protectrice de l'adénosine contre les effets des ions lithium sur le développement de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les effets végétalisants des ions lithium sur l'embryon d'Oursin s'accompagnent de phénomènes d'inhibition du métabolisme glucidique. L'action du lithium porte sur la glycolyse et sur la respiration (1). Les ions lithium ralentissent la décoloration en anaérobiose du bleu de méthylène par un homogénat d'œufs en présence d'hexosediphosphate. L'inhibition de la respiration porte sur la fraction croissante de la consommation d'oxygène. Le métabolisme des phosphates organiques est également perturbé par les ions lithium et l'on observe en leur présence une accumulation de pyrophosphate inorganique (2).

Nous avons essayé de protéger l'embryon contre les effets végétalisants des ions lithium en ajoutant au milieu de culture des agents capables de stimuler le métabolisme. Nous avons fixé notre choix sur un nucléoside purique, l'adénosine. L'adénosine est en effet capable de constituer une source d'énergie et d'agir comme un agent précurseur de la synthèse des adénine-ribotides. Le rôle de l'adénosine comme agent protecteur des hématies contre les manifestations de dégénérescence au cours de leur conservation est particulièrement intéressant. Des nombreuses recherches consacrées à ce problème, il résulte en effet qu'au cours de leur conservation, les hématies subissent une diminution considérable de leur activité glycolytique. Deux enzymes de la glycolyse, la fructophosphokinase et la phosphokinase de l'acide phosphoénolpyruvique présentent une diminution particulièrement importante de leur activité (3), (4). L'adénosine ajoutée au milieu de conservation des hématies permet de maintenir leur activité glycolytique à un niveau élevé (5). L'adénosine active le métabolisme du phosphore et retarde la formation de phosphate inorganique tout en maintenant à un niveau élevé la teneur en esters phosphoriques labiles riches en énergie. Outre ces effets, l'adénosine agit également sur les échanges d'ions entre les cellules et le milieu, en favorisant l'élimination des ions sodium et l'accumulation des ions potassium (6).

Nos expériences sont faites avec les œufs de l'Oursin *Paracentrotus lividus*. Les œufs sont traités aussitôt après la fécondation par le chlorure de lithium (0,013 M) et l'adénosine (0,01 M et 0,005 M).

Les résultats sont les suivants.

En présence d'adénosine seule, le développement est fortement ralenti à partir du stade blastula, au moment de la formation du mésenchyme primaire. La gastrulation est très lente. La plaque ectodermique apicale et

la touffe ciliée qui la recouvre présentent un aspect normal. Les embryons ne dépassent pas le stade gastrula. On observe peu de différences entre les embryons cultivés dans les solutions d'adénosine 0,01 M et 0,005 M. Reportés dans l'eau de mer normale, après lavage, dès qu'ils ont atteint le stade de la formation du mésenchyme primaire, les embryons traités par l'adénosine poursuivent leur développement et forment des pluteus de structure normale. Les œufs traités par le chlorure de lithium en présence d'adénosine ne se développent pas au-delà du stade blastula. Les parois de ces blastulas sont minces au pôle animal et très épaisses au pôle végétal. Les cellules mésenchymateuses primaires sont groupées au pôle végétal. Au contraire dans les cultures en présence de chlorure de lithium seul, les cellules mésenchymateuses primaires ont subi une migration en direction du pôle animal. Ce déplacement du mésenchyme primaire en direction animale est, ainsi que l'a fait observer Lindahl, caractéristique de la végétalisation. Cette observation nous montre donc que, dans ces conditions, les effets végétalisants du lithium subissent une atténuation en présence d'adénosine. Reportés après plusieurs lavages, dans l'eau de mer normale, ces embryons y poursuivent leur développement. Les embryons, préalablement traités par le chlorure de lithium seul, forment des larves fortement végétalisées avec un entoderme volumineux complètement évaginé, cependant que l'ectoderme est différencié en une petite vésicule à parois minces. Dans les embryons traités simultanément par le chlorure de lithium et l'adénosine, l'endoderme, d'un volume sensiblement normal, est complètement invaginé. Ces observations nous indiquent une diminution importante des effets végétalisants du lithium en présence d'adénosine. Les effets protecteurs sont plus accentués avec la concentration la plus forte d'adénosine, soit 0,01 M.

L'action protectrice de l'adénosine contre les effets végétalisants des ions lithium semble également s'exercer contre certains phénomènes particuliers liés au vieillissement des œufs. Nous avons en effet observé que certaines pontes, sans doute légèrement « surmatures », bien que présentant un pourcentage de fécondations voisin de 100 %, ne donnent que des pluteus de petite taille, peu viables. Le traitement de ces pontes par l'adénosine a permis d'améliorer la viabilité et le développement des pluteus. Il serait intéressant de savoir si cet effet protecteur de l'adénosine s'étend à toutes les manifestations de la surmaturation.

Il est possible que, comme dans le cas du vieillissement des hématies, l'adénosine protège l'œuf contre les effets du lithium en activant le métabolisme des esters phosphoriques riches en énergie et en stabilisant certaines enzymes de la glycolyse. Le cas de la phosphokinase de l'acide pyruvique nous paraît particulièrement intéressant à cet égard. Cette enzyme est en effet activée par les ions potassium et inhibée par les ions lithium (7). Or, Runnström (8) et Lindahl (1) ont précisément montré que les ions potassium exercent des effets antagonistes à ceux des ions lithium tant sur la morpho-

genèse que sur la respiration des embryons d'oursin. On peut ainsi concevoir une action du lithium sur cette enzyme qui effectue la conversion de l'acide phosphoénolpyruvique en acide pyruvique en présence d'adénosine-diphosphate. Des perturbations, par l'adénosine, des échanges ioniques entre l'embryon et le milieu peuvent également intervenir en diminuant la pénétration des ions lithium dans l'embryon, entraînant ainsi une atténuation des effets végétalisants du lithium.

Nous avons également observé un effet protecteur de l'acide adénosinetriphosphorique contre les effets végétalisants des ions lithium. Cet effet protecteur peut résulter d'une action directe de l'acide adénosinetriphosphorique sur le métabolisme. La liaison des ions lithium par l'acide adénosinetriphosphorique ([9]), en diminuant la quantité d'ions lithium disponibles, peut interférer aussi avec l'activité végétalisante des ions lithium. L'étude de différents nucléosides et nucléotides permettra de déterminer les agents qui présentent une activité protectrice optimale contre les effets des ions lithium.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

([1]) P. E. Lindahl, *Acta Zool.*, 17, 1936, p. 179.
([2]) P. E. Lindahl et K. H. Kiessling, *Arkiv. Kemi*, 3, 1951, p. 97.
([3]) M. C. Blanchaer, S. Brownstone et H. R. Williams, *Amer. J. Physiol.*, 183, 1955, p. 95.
([4]) P. F. Solvonik et H. B. Collier, *Canad. J. Biochem. Physiol.*, 33, 1955, p. 38.
([5]) D. Rubinstein, S. Kashket et O. F. Denstedt, *Canad. J. Biochem. Physiol.*, 34, 1956, p. 61.
([6]) L. B. Kirschner et N. Harding, *Arch. Biochem. Biophys.*, 77, 1958, p. 54.
([7]) J. F. Kachmar et P. D. Boyer, *Federation Proc.*, 10, 1951, p. 204.
([8]) J. Runnström, *Arch. Entw. Mech.*, 113, 1928, p. 556.
([9]) R. M. Smith et R. A. Alberty, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 180.

(*Station zoologique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

PHYSIOLOGIE. — *Élaboration de la neurosécrétion au niveau de vésicules golgi-ergastoplasmiques chez l'Opilion.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naisse**, transmise par M. Paul Brien.

Dans le protocérébron d'Opilion existent différents groupes de cellules neurosécrétrices localisées en des endroits bien définis et constants, et qui subissent des cycles de sécrétion en rapport avec les phénomènes de croissance et de reproduction (Naisse, 1959) ([1]).

La morphologie générale de la cellule neurosécrétrice d'Opilion est celle d'un neurone banal avec ses fibrillles, son axone, son trophospongium. Toutefois sa taille est généralement plus grande, son noyau possède plusieurs amas nucléolaires; enfin, les mitochondries sont beaucoup plus nombreuses et plus trapues (fuchsine d'Altmann).

L'appareil de Golgi est représenté par de nombreuses vésicules à cortex sombre et à aire centrale claire réparties dans tout le cytoplasme (*fig.* 1) (techniques de Kolatchev, Mann-Kopsch, Aoyama, coloration au soudan noir). Ces vésicules golgiennes de taille variable présentent ainsi la même disposition que celle décrite dans les neurones de Crustacés (Malhotra, 1960) ([2]).

Il semble qu'on puisse mettre en évidence, dans les cellules neurosécrétrices de l'Opilion, une certaine forme d'association entre le Golgi et l'ergastoplasme. La substance de Nissl (*fig.* 2), qui dans les neurones représente la substance basophile due à la présence de ribonucléines associées au réticulum endoplasmique, est, non seulement, disséminée dans tout le cytoplasme donnant à la cellule neurosécrétrice son caractère basophile très important à un stade de son cycle sécrétoire, mais de plus est liée aux vésicules golgiennes (Unna, bleu de toluidine, violet de crésyl, avec extraction à la ribonucléase). Ceci s'observe particulièrement bien en colorant par le violet de crésyl notamment, une préparation blanchie après osmification : la distribution des ribonucléines se superpose à celle du complexe golgien (*fig.* 3). Il y aurait donc dans la cellule neurosécrétrice d'Opilion, comme dans les neurones de Vertébrés (Malhotra, 1959) ([3]), une relation au sein des vésicules Golgi-Nissl entre deux parties du réticulum endoplasmique, le Golgi et l'ergastoplasme. A ce sujet nous envisageons une étude au microscope électronique des cellules intéressées.

Les granules de neurosécrétion prennent naissance dans le cytoplasme au niveau des vésicules golgiennes-ergastoplasmiques. Ils se répandent ensuite dans tout le cytoplasme, puis au fur et à mesure que la sécrétion s'intensifie, entraînent vers la périphérie les vésicules qui subissent une légère réduction de taille. D'autre part, l'ergastoplasme associé au Golgi reste présent au cours des cycles de sécrétion, tandis que la substance de Nissl disséminée s'efface progressivement. Au fur et à mesure de

l'élaboration du produit de neurosécrétion, la basophilie du cytoplasme fait place à une acidophilie marquée, l'acide ribonucléique (ARN) a presque totalement disparu.

On observe dans le cytoplasme, au niveau des vésicules décrites, tout au début du cycle de sécrétion, la présence en quantité notable de glycogène (carmin de Best), d'estérases non spécifiques (technique de Holt et technique de Pearse), et de phosphatases alcalines (techniques de Gomori

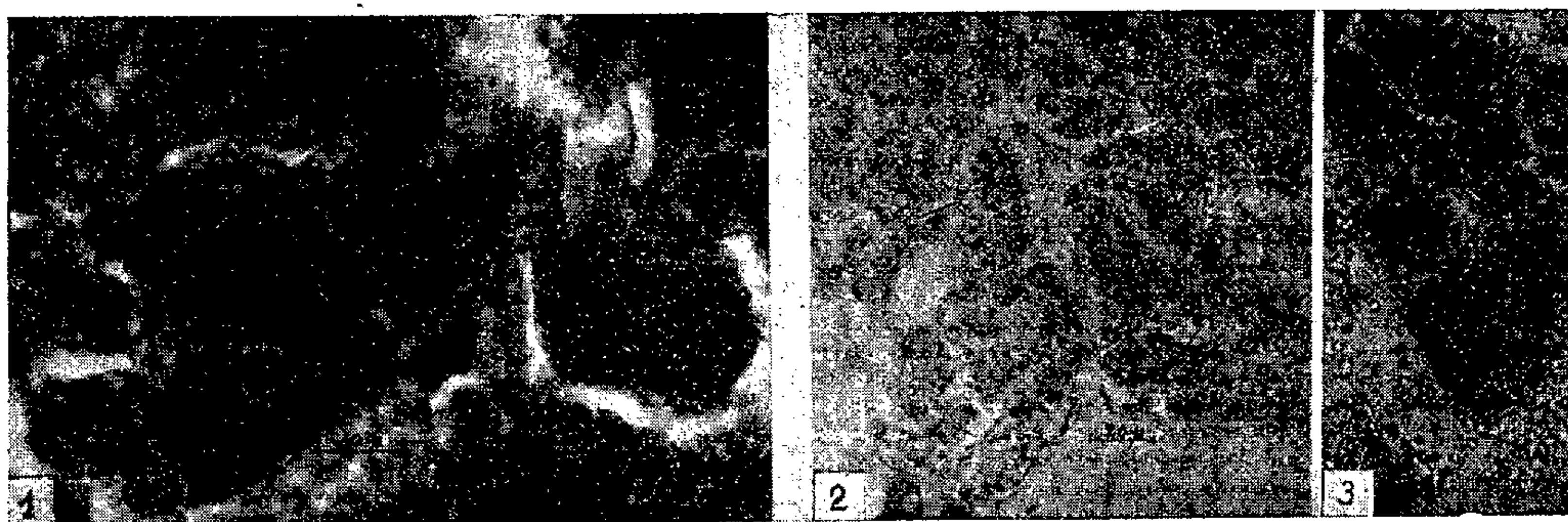


Fig. 1. — Groupe de cellules neurosécrétrices du protocérébron de *Liobunum rotundum* Latr. montrant les vésicules golgiennes. Technique de Kolatchev.

Fig. 2. — *Liob. rot.*, mêmes cellules dans lesquelles on observe la répartition de la substance de Nissl. (Unna-Brachet).

Fig. 3. — Coloration au violet de crésyl de cellules neurosécrétrices chez *Liob. rot.* dans une préparation blanchie après osmification. A comparer avec la figure 1.

et de Pearse). Notons tout spécialement que le produit de neurosécrétion, colorable par l'hématoxyline chromique de Gomori, la fuchsine paraldéhyde de Gabe, répond au test des protéines (réaction au tétrazonium) et contient des groupements SH (Seligmann-Barrnett, Chèvremont-Fréderícq, Adams-Sloper).

La cellule neurosécrétrice de l'Opilion paraît donc présenter les caractères morphologiques essentiels de toute cellule nerveuse, mais aussi de cellule sécrétrice. Les observations précédentes semblent suggérer l'interprétation suivante : le produit de neurosécrétion, à caractère protéique, serait formé au niveau des vésicules golgi-ergastoplasmiques qui lui confèreraient son caractère spécifique et aux dépens de l'ARN diffus dans le cytoplasme.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) J. Naisse, *Arch. Biol.*, 70, 1959, p. 217-264.
(2) S. K. Malhotra, *Quart. J. micr. Sc.*, 101, 1960, p. 75-91.
(3) S. K. Malhotra, *Quart. J. micr. Sc.*, 100, 1959, p. 339-367.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Réduction au cours du comportement attentif de l'amplitude des réponses évoquées dans le centre médian du thalamus chez le Chat éveillé libre, porteur d'électrodes à demeure.* Note de Mme **Denise Albe-Fessard**, MM. **Alberto Mallart** et **Pierre Aléonard**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons montré dans une Note précédente que les réponses de grande amplitude évoquées par une stimulation somatique dans le centre médian (CM) du chat anesthésié au chloralose, peuvent être aussi observées chez un animal libre, porteur d'électrodes à demeure [1]. Cependant, chez l'animal éveillé, l'amplitude des réponses est plus faible (environ la moitié) et plus fluctuante que chez l'animal anesthésié. Cherchant à comprendre le déterminisme de ces fluctuations, nous avons pu constater que l'amplitude des réponses semble suivre les fluctuations du comportement d'attention de l'animal.

Pour cette étude, huit chats ont été utilisés. Des électrodes thalamiques ont été implantées selon la technique décrite dans la Note précédemment citée [1]. Nous leur avons adjoint deux électrodes corticales espacées de 4 mm dans le sens antéro-postérieur et placées au contact de la dure-mère dans la région médiane du gyrus suprasylvien (région où pourraient être recueillies, si l'animal était endormi, des bouffées rythmiques maximales d'activité). Nous pouvons ainsi déceler l'état cortical d'activation que présente l'animal lorsqu'il est attentif.

La stimulation somatique est un choc électrique ménagé (apparemment non douloureux) appliqué par deux électrodes d'argent fixées au moment de l'opération au niveau du nerf radial superficiel et connectées, par deux fils passant sous la peau, à un socle de prise de courant miniature scellé sur la tête de l'animal au voisinage du socle porte-électrode.

1° Une corrélation visible existe entre les fluctuations spontanées de la fréquence moyenne des ondes qui constituent le corticogramme et les fluctuations de l'amplitude de la réponse dérivée dans le CM. On peut voir dans la figure 1 (9 à 14) que ces réponses ne sont amples que lorsque les ondes principales de l'activité corticale ont une fréquence moyenne égale ou inférieure à 10-12 s. Ce tracé cortical correspondait chez l'animal observé à un comportement inattentif, qui n'allait pas jusqu'au sommeil (chat reposant à moitié étendu, tête posée sur les pattes et ne regardant pas l'expérimentateur). Une activité corticale moins ample et plus rapide (rythme de 20 à 30 s) est corrélative d'une réduction de la réponse thalamique et d'un comportement attentif (tête et oreilles dressées, l'animal observe l'expérimentateur). Lorsque le chat est inattentif, il est aisé de l'alerter par un appel discret ou un signal lumineux; on voit alors en

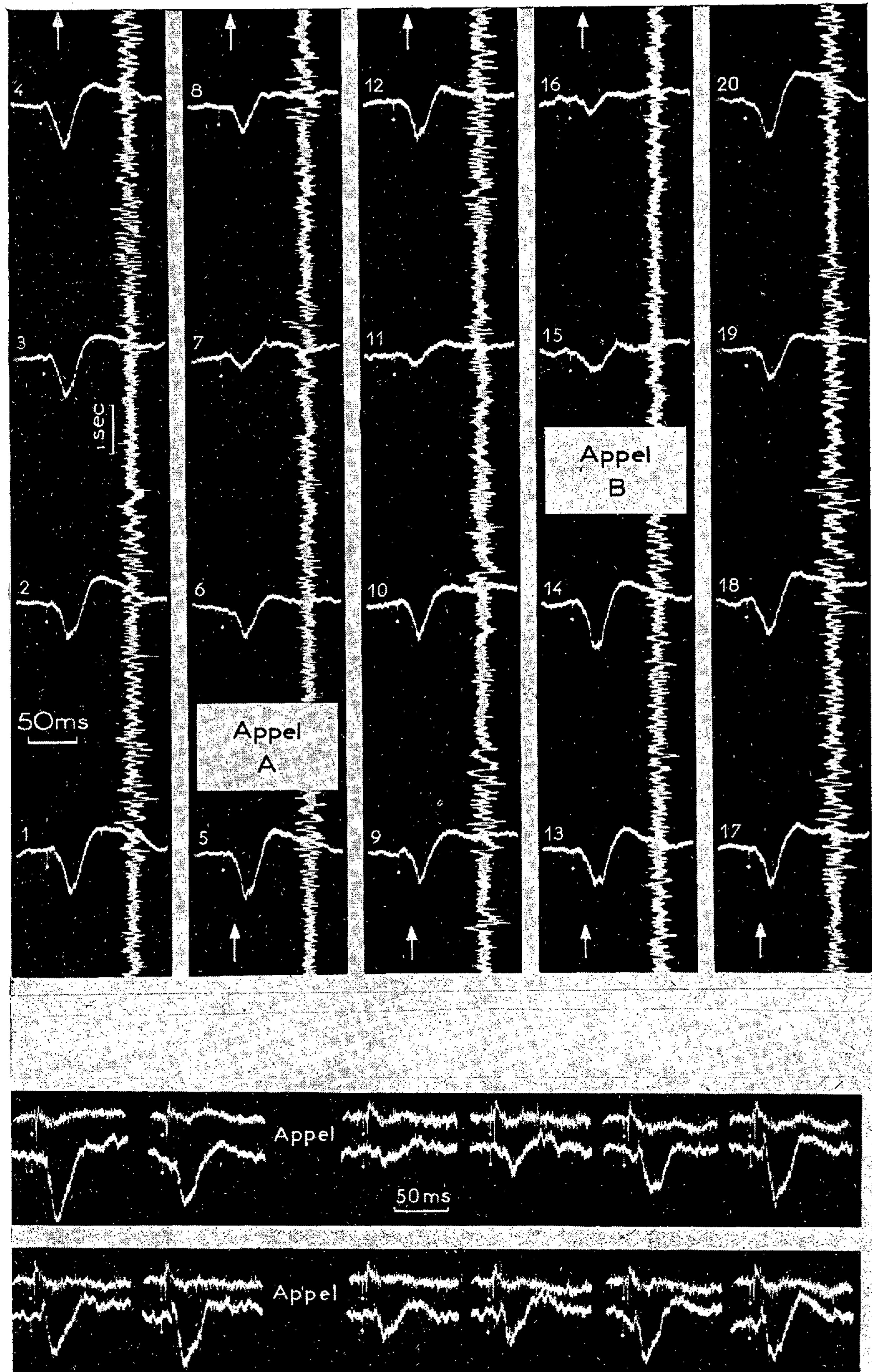

4
8
12
16
20
3
7
11
15
19
1 sec
Appel
B
2
6
10
14
18
50ms
Appel
A
1
5
9
13
17
Appel
50 ms
Appel

Fig. 1. — Tracé longitudinal continu : dérivations de l'activité corticale suprasylvienne; tracés transversaux discontinus : réponses évoquées dans le centre médian (deux stimulations successives sont séparées par 5 s). Les tracés doivent se lire de bas en haut et de gauche à droite : 1 à 5, animal au repos inattentif; 6 à 8, l'amplitude du CM est réduite par l'attention provoquée par l'appel A; 9 à 12, fluctuations d'amplitude liées à des fluctuations spontanées de comportement; 13, 14, nouveau repos; 15, 16, réduction provoquée par l'appel B; 17 à 20, attitude inattentive.

Fig. 2. — Lignes supérieures, dérivations dans le VPL; lignes inférieures, dérivations dans le CM. Stimulations séparées par 10 s sauf au moment de l'appel où la réponse à la stimulation survenant à la même époque n'a pas été enregistrée. Observer la dissociation entre les modifications d'amplitude des réponses des deux structures pendant les périodes d'attention qui suivent deux appels successifs.

quelques secondes le tracé cortical s'accélérer et l'amplitude de la réponse du centre médian décroître (*fig.* 1).

2° Nous avons vérifié par ailleurs, en plaçant une électrode dans le noyau relais spécifique du thalamus (noyau ventro-postéro-latéral, VPL), que les variations d'amplitude observées dans le CM n'étaient pas dues à une cause externe entraînant une modification de la stimulation chez le Chat prenant l'attitude d'attention. En effet, ainsi que le montre la figure 2, la réponse spécifique provoquée par la même stimulation ne présente pas de variation d'amplitude appréciable au cours d'une réaction attentive entraînant la réduction de la réponse du CM.

Nous comparerons dans un article ces résultats avec les faits analogues, parfois controversés, que Hernandez-Peon (2) a décrits pour d'autres structures.

(1) D. Albe-Fessard, J. Massion et M. Meulders, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2928.
(2) R. Hernandez-Peon, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, suppl. 13, 1960, p. 101-114.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Observations préliminaires sur le déterminisme de l'envol chez le Hanneton commun* (Melolontha melolontha *Linné*) (*Coléopt. Scarabeidæ*). Note (*) de MM. **Albert Couturier**, **Francis Antoine** et **André-Jacques Andrieu**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A l'air libre, les imagos du Hanneton commun (*Melolontha melolontha*) bourdonnent autour des arbres au printemps au cours des matinées ensoleillées, l'activité cesse vers midi. Les insectes restent immobiles durant tout l'après-midi. C'est au crépuscule, que se manifeste une activité intense plus forte qu'en plein jour; les envols commencent brusquement, les mouvements durent d'une demi-heure à trois quarts d'heure puis ils s'arrêtent rapidement avant la nuit noire. Ce phénomène est déjà bien connu.

Quelques auteurs (1) et nous-mêmes (2) ont, en outre, observé le peu de réaction du Hanneton à une diminution progressive d'une source lumineuse artificielle. Le déterminisme des envols est encore mal connu et c'est pour cette raison nous avons essayé d'enregistrer, d'une manière continue, l'activité de l'Insecte placé en différentes conditions.

Nous n'avons pu détecter l'activité de vol par microphone. Le bruit de vol est en effet situé dans une bande de fréquence (de 50 à 200 Hz environ) qui correspond à celles du bruit de fond d'ambiance (voix, bruits de la campagne, etc.) dont le filtrage n'est pas aisément réalisable.

Par contre, il est possible de recueillir avec un capteur électroacoustique approprié les vibrations et les chocs se produisant dans la cage et correspondant aux manifestations d'activité des insectes; après amplification, ils sont transmis à un galvanomètre inscripteur.

Sur le plan de l'interprétation biologique, il revient au même de considérer le bruit de vol ou les chocs contre les parois qui se produisent au cours du vol. Il y a cependant quelques différences :

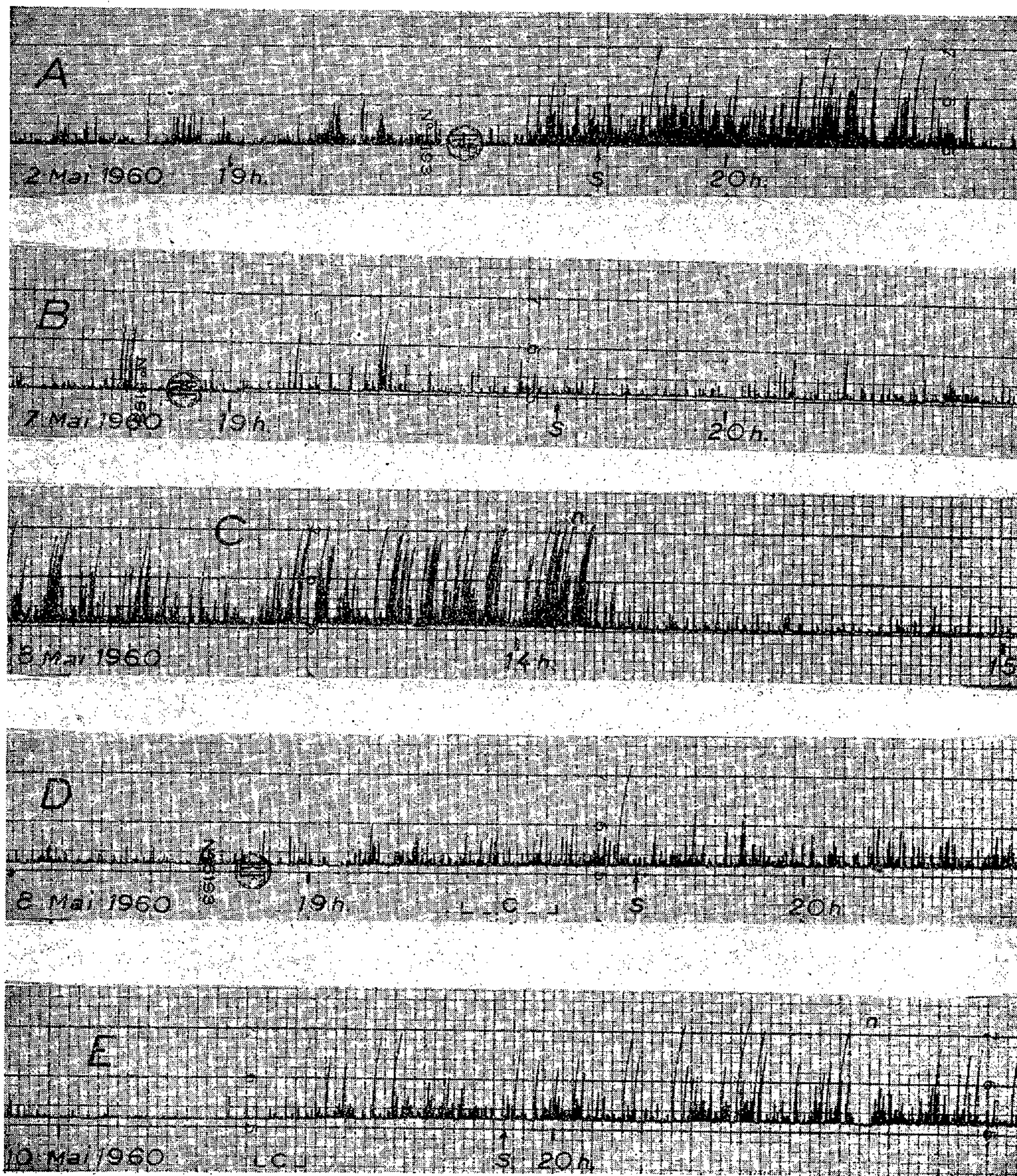
1. La densité du tracé qu'on obtient est directement fonction du nombre de chocs donc du nombre d'animaux utilisés. Si l'on recueille au contraire le bruit de vol avec un microphone, les intensités sonores ne s'additionnant pas, la déviation du galvanomètre serait la même qu'il y ait 1, 2 ou 10 insectes volant simultanément.

2. Le capteur relève aussi les activités de marche pendant la journée et les chutes sur le fond de la cage, ce qui est une indication précieuse.

3. Le dispositif est insensible aux sons, ou bruits transmis par l'air. Par contre, il recueille évidemment les chocs imprimés à la table où repose la cage d'expérience, mais il est facile de s'en protéger par une isolation antivibratile.

Des exemples de tracés obtenus sont donnés dans les figures A à E.

Chez des Hannetons retenus en cage au laboratoire, et recevant la lumière naturelle sans être touchés directement par le soleil, on note un calme



Actogrammes de *Melolontha melolontha* Linné.

A. Lumière naturelle, 70 individus. Grande activité avec nombreux envols au cours du crépuscule. Arrêt brusque à la nuit noire (S, coucher du soleil à Colmar, 19 h 43 heure légale).

B à E. Lumière artificielle, 85 individus.

B. En semi-obscurité constante (6 lx durant 27 h), aucune activité ne s'observe le soir à l'heure du crépuscule (S, coucher du soleil).

C. L'apport de feuillage frais (*n*) arrête aussitôt une activité déterminée par des besoins alimentaires (éclairement 280 lx).

D et E. Un crépuscule artificiel (C), effectué le soir, détermine quelques mouvements mais aucun envol (S, coucher du soleil).

E. Un nourrissage complémentaire (*n*) montre que l'activité n'est pas d'origine alimentaire, elle persiste après l'opération.

presque complet pendant la nuit. Les mouvements commencent longtemps après le lever du jour, le matin vers 9 h; ils deviennent un peu plus importants à partir de 10 h jusqu'à la fin de l'après-midi. Enfin, une très forte animation se manifeste au crépuscule; elle s'arrête très rapidement lorsque la nuit est venue (*fig.* A). L'activité de la journée est surtout d'ordre nourricier, elle peut devenir très grande si la nourriture vient à manquer mais elle cesse aussitôt que les besoins alimentaires sont satisfaits; elle reste faible si les insectes ont à leur portée un feuillage abondant.

Des insectes en cage ont été soumis à un éclairage artificiel fourni par des lampes à filament et par des lampes fluorescentes alimentées par un courant alternatif subissant 50 inversions par seconde. Étant donné le léger retard à l'allumage des lampes fluorescentes, ces variations périodiques sont ressenties plus facilement que lorsqu'il s'agit d'un fil porté à l'incandescence; elles se situent à la limite de perception du Hanneton dont l'œil confond seulement les images dont la fréquence dépasse 40 éclairs par seconde ([3]).

La lumière atteint la cage indirectement après réflexion sur une surface blanche, et à travers un papier calque diffusant.

Si la lumière diffuse artificielle est maintenue constamment, jour et nuit, aux environs de 6 lx, on n'observe aucune activité si ce n'est celle d'origine alimentaire lorsque le feuillage vient à manquer (*fig.* C). En particulier, les insectes restent calmes dès le premier soir, et les suivants, au moment du coucher du soleil (*fig.* B). Le rythme ne reprend pas si l'on crée une alternance rappelant le jour et la nuit : 270 lx de 9 h à 19 h, 1 lx de 19 h à 9 h. Ni une aube artificielle, ni un crépuscule artificiel ne déterminent des envols, tout au plus peut-on constater quelques mouvements après diminution rapide de l'éclairement le soir (de 270 lx à 1 lx en 7 et en 11 mn) (*fig.* D et E).

Au contraire, les mêmes insectes manifestent une activité généralisée caractéristique si on les soumet à un crépuscule naturel malgré qu'ils aient subi auparavant un éclairage artificiel pendant plusieurs jours.

Ces observations confirment que la cadence des envols ne persiste pas en l'absence de la lumière naturelle du jour ([2]). Le Hanneton ne possède pas de rythme interne réglant son activité journalière. Celle-ci est déterminée par des stimulus d'origine externe, en particulier par la nature de la lumière reçue et par les modifications de celle-ci au cours du crépuscule. C'est ce que nous allons nous efforcer de préciser.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) B. Hurpin, *Ann. Sc. nat. zool.*, 1959, p. 71-79.

(2) A. Couturier et P. Robert, *Ann. Epiphyties*, 1958, p. 257-328.

(3) B. Hurpin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1808.

(*Station de Zoologie agricole, Colmar*
et *Laboratoire de Physiologie acoustique, Jouy-en-Josas,*
Institut national de la Recherche Agronomique.)

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Motifs réitérés d'excitations-inhibitions réciproques, induites au niveau de cellules nerveuses contiguës (ganglion d'*Aplysia). Note de Mme **Angélique Arvanitaki-Chalazonitis** et M. **Nicolas Chalazonitis**, transmise par M. Albert Policard.

Dans les cellules ganglionnaires d'*Aplysia*, après l'arrêt d'une stimulation synaptique, se constatent de lentes variations alternantes de l'excitabilité. Elles se manifestent par des variations du potentiel de membrane et de la fréquence de l'activité spontanée.

Par dérivation intracellulaire simultanée des biopotentiels, dans différentes cellules identifiables des ganglions viscéraux d'*Aplysia* soumises à une activation synaptique, furent signalées des réponses associatives « antergiques » caractérisées par l'apparition de potentiels post-synaptiques d'excitation (PPSE) dans l'un des somata, mais de potentiels post-synaptiques d'inhibition (PPSI) dans un soma apparié ([1]), ([2]).

Après l'arrêt de la stimulation synaptique, l'enregistrement continu pendant plusieurs minutes, permet parfois de mettre en évidence de lentes variations alternantes de l'excitabilité, se réitérant plusieurs fois avant que le retour à l'état initial ne soit atteint. Elles peuvent se manifester par des variations du potentiel de membrane et de la fréquence de l'activité spontanée, comme le montre schématiquement la figure 1.

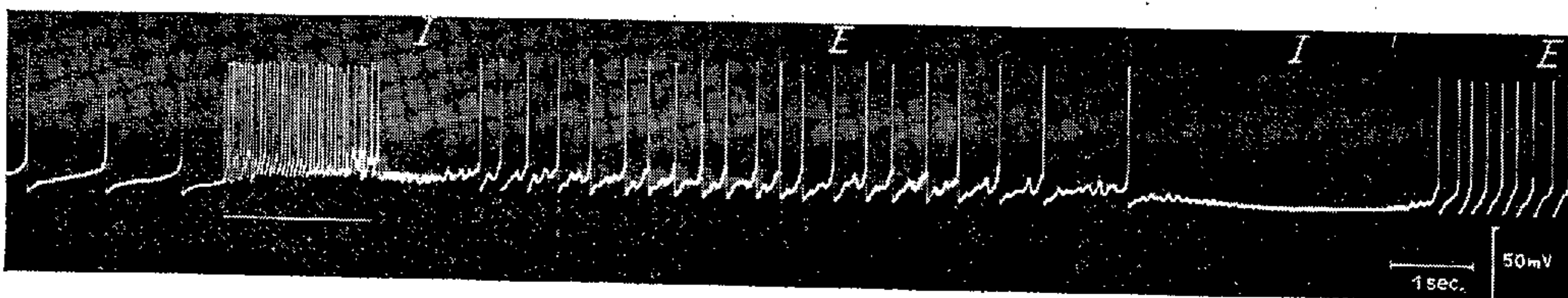


Fig. 1. — A l'état initial l'activité autoentretenue de la cellule était caractérisée par une émission de pointes à fréquence constante sans interposition de PPSE ou PPSI. La stimulation à 30 s appliquée sur le connectif pendant 1,75 s (signal horizontal) soumet la cellule à un bombardement synaptique de haute fréquence. A l'arrêt de la stimulation est enregistrée une pause post-réactionnelle (*I*) suivie de phases alternantes d'excitation-inhibition (*E*, *I*, *E*, ...). L'alternance s'était réitérée deux fois de plus avant la restabilisation à l'état d'activité régulière initiale.

Aussi, aux activations synaptiques antergiques (observées surtout au niveau de couples de cellules contiguës du ganglion pariéto-génital), succèdent des évolutions énantiomorphes, dont le premier terme est une dépression pour la cellule qui avait été atteinte par des afférences excitatrices, mais une excitation pour celle atteinte par des afférences inhibitrices (*fig.* 2). L'effet spectaculaire tient à la reproduction presque stéréotypique de ce motif alternant, souvent 3 ou 4 fois consécutivement avant le retour à l'état initial.

De lentes variations post-tétaniques de l'excitabilité ne sont pas inconnues au niveau d'éléments simples isolés, telle une fibre nerveuse. Dans le cas du soma, interviennent en outre et surtout : l'organisation des connexions intercellulaires, les données topologiques propres aux

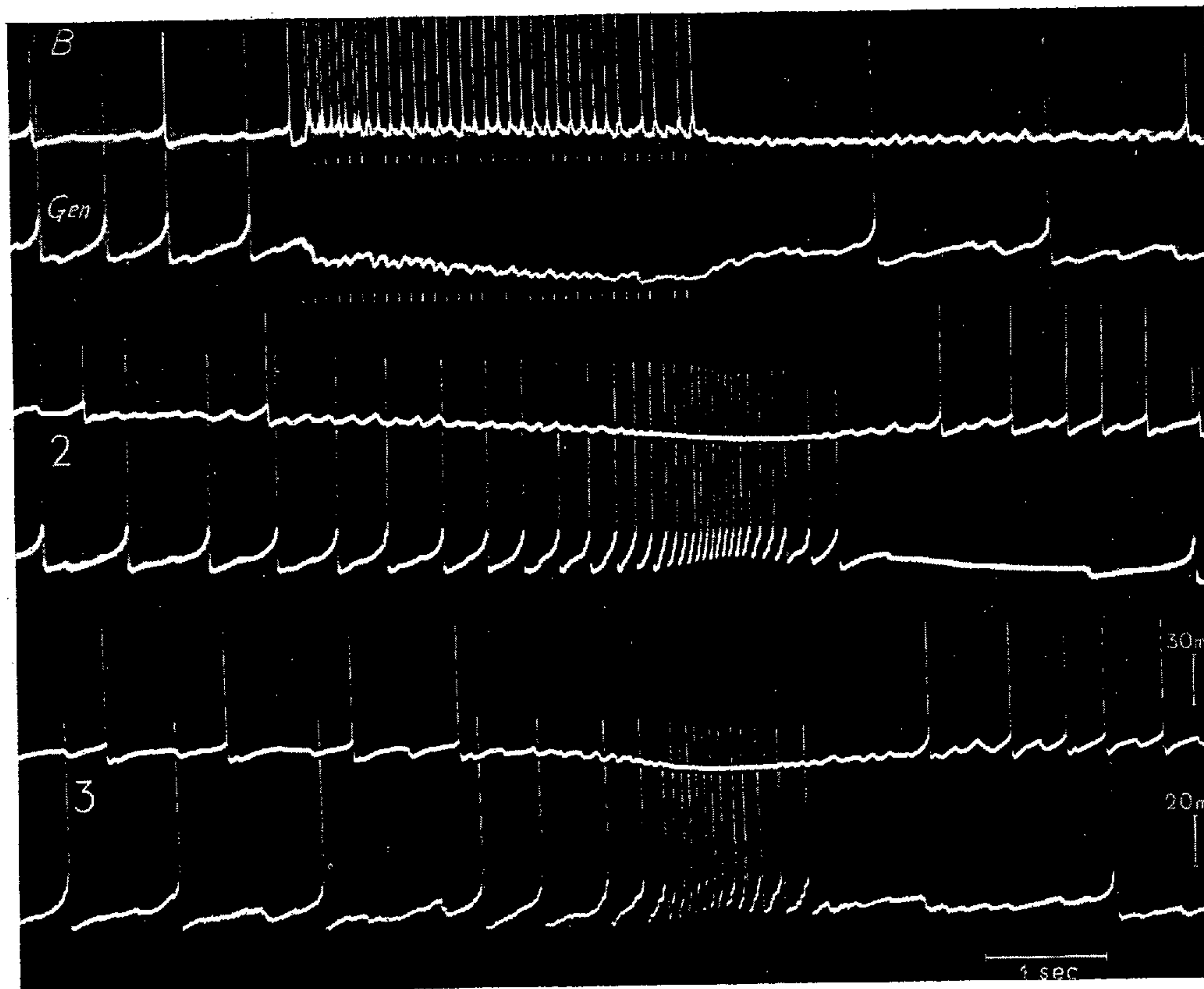


Fig. 2. — Dérivations simultanées par deux microélectrodes intracellulaires de l'activité de deux cellules contiguës, à la surface du ganglion pariéto-génital (cellules *B* et *Gen.*). L'enregistrement fut continu pendant 2 mn. Un intervalle de 5 s fut omis entre la fin des tracés 1 et le début des 2, un intervalle de 10 s entre 2 et 3. Une série de stimulus brefs à 10 s est appliquée sur le connectif pleuro-branchial. Cependant que sur *B* des PPSE déterminent des pointes somatiques, des PPSI concomitants inhibent sur *Gen* toute émission de pointe. A l'arrêt de la stimulation, une inhibition post-réactionnelle se développe sur *B*, cependant que sur *Gen* l'émission des pointes se rétablit. Leur fréquence croît (*voir* tracés 2) et atteint une phase paroxystique, cependant que sur *B* se développe une phase d'inhibition durant 5,5 s. Au paroxysme, succède sur *Gen* une phase d'hyperpolarisation (remarquer la rareté des PPSI) pendant que *B* développe une excitation post-inhibitoire. En 3, le même motif s'est réitéré 10 s plus tard.

cellules considérées, l'interposition de neurones inhibiteurs intercalaires. Il a été établi que : les motifs spatio-temporels tels ceux de la figure 2 peuvent être induits à la suite de stimulus portés sur des fibres nerveuses de l'un ou l'autre des connectifs; il n'y a pas toujours une relation évidente entre PPSE et PPSI sur les deux cellules associées, au cours des phases

réciproques; les longues pauses inhibitrices, déjà reconnues sur les somata d'*Aplysia* (3), (4), (5), (6), ne sont pas toujours accompagnées de PPSI et peuvent tenir pour une part à une tendance vers une stabilisation du potentiel de membrane à une valeur supérieure.

(1) N. Chalazonitis et A. Arvanitaki-Chalazonitis, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 161.

(2) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Bull. Inst. Océanogr.*, n° 1143, 1959, p. 1-30.

(3) A. Arvanitaki-Chalazonitis et N. Chalazonitis, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1029.

(4) N. Chalazonitis, *Arch. Sc. Physiol.*, 13, 1959, p. 41-78.

(5) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Bull. Inst. Océanogr.*, n° 1164, 1960, p. 1-83.

(6) L. Tauc, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 17-21.

(Laboratoire d'Électrobiologie, Faculté des Sciences, Lyon.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Activité œstrogénique des corps jaunes de la Ratte recevant de l'androsta-1.4-diène-3.17-dione, de l'androsta-1.4-diène-17-β ol-3-one et de la 19-nortestostérone.* Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans l'hypothèse d'une conversion de certains androgènes en œstrogène par le corps jaune de la Ratte, l'acquisition d'une double liaison 1-2 semble, sur la voie de l'aromatisation, une première étape plus vraisemblable que la perte du méthyle en 19.

Si la Ratte privée d'hypophyse reçoit de la testostérone, ses corps jaunes (C. J.) sécrètent un œstrogène (1). Soumis au même traitement, divers types de C. J. élaborent aussi un œstrogène, bien qu'ils assurent la sécrétion de progestérone (2), (3), (4); il en est ainsi chez la Ratte à hypophyse placée sous la capsule rénale (2). L'essai, chez cet animal, de divers stéroïdes androgènes a montré que, sans rapport avec leur pouvoir proprement androgène, leur influence sur la fonction œstrogénique du C. J. est liée à certains impératifs structuraux (5). On peut voir là un argument en faveur d'une conversion par le C. J. de l'androgène en œstrogène; ce phénomène, considéré comme probable dès 1939 par Noble (1), ne serait qu'un exemple d'un processus général, grâce auquel la testostérone est convertie en œstradiol par le placenta humain (6) et l'ovaire de chienne (7).

Parce que la conversion de la testostérone en œstrogène comporte d'une part l'acquisition de deux doubles liaisons dans le noyau A, d'autre part l'élimination du groupe méthyle en 19, il paraît judicieux d'offrir aux C. J. des substances ayant, chacune à sa façon, accompli un premier pas dans la voie de l'aromatisation : d'une part la Δ-1.4-androstadiène-3.17-dione et la Δ-1.4-androstadiène-17 β ol-3-one, d'autre part la 19-nortestostérone.

Matériel et méthodes. — Chez 70 rattes, l'hypophyse est enlevée et greffée sous la capsule rénale. Après deux ou trois semaines, les C. J. sont généralement pseudo-gestatifs. Parfois, chez les animaux opérés pendant le proœstrus, les C. J. ont disparu. Les rattes, avec ou sans C. J., reçoivent pendant 9 jours une injection quotidienne de 0,2 ml d'huile de sésame contenant le produit essayé et sont sacrifiées le lendemain de la dernière injection; les utérus sont pesés; sur le vagin, l'histologie décèle la présence ou l'absence d'une mucification gestative, tenue pour indice certain de l'intervention d'un œstrogène.

Résultats. — Ils sont consignés dans le tableau ci-joint :

1° *L'androstadiènedione* (Roussel) favorise la sécrétion par le C. J. d'un œstrogène; ceci ressort bien des différences dans l'image vaginale et le poids utérin selon qu'il y a ou non des C. J. La substance, très active à 100 μg, l'est peut-être encore à 10 μg par jour.

Nombre de rattes.		Traitement (μg).				Poids utérin (mg).		Vagin-mucification.
avec C. J.	sans C. J.	Δ-1.4-dione.	Δ-1.4-ol-one.	19-nort.	Progestérone.			
2	–	1 000	–	–	–	405		M. gestative
–	2	1 000	–	–	–	133		Pas de M.
4	–	100	–	–	–	435 ± 99	$t = 4,50$	M. gestative
–	3	100	–	–	–	129 ± 70	$p < 0,01$	Pas de M.
2	–	20	–	–	–	154		Légère activité
–	2	20	–	–	–	120		Repos absolu
4	–	10	–	–	–	213 ± 56	$t = 1,72$	Peu actif
–	3	10	–	–	–	144 ± 8	$p > 0,2$	Repos absolu
3	–	–	250	–	–	395		M. gestative
5	–	–	20	–	–	330 ± 66	$t = 4,47$	M. pas tout à fait gestative
–	5	–	20	–	1 000	152 ± 60	$p < 0,01$	Généralement au repos
4	–	–	500 (p.o.)	–	–	316		M. médiocre ou nulle
3	–	–	250 (p.o.)	–	–	277		Tendance à la kératinisation sous la M.
–	3 (c)	–	250	–	–	83		–
–	3 (c)	–	250 (p.o.)	–	–	79		–
3	–	–	–	1 000	–	397		M. gestative
–	4	–	–	100	–	180 ± 27	$t = 6,18$	M. médiocre ou nulle
3	–	–	–	100	–	489 ± 98	$p < 0,01$; $t = 4,65$	M. gestative
–	4	–	–	100	2 000	216 ± 58	$p < 0,01$	Presque repos
3	–	–	–	50	–	222 ± 68		M. une fois gestative-deux fois médiocre ou nulle
–	2	–	–	50	–	155		M. médiocre ou nulle
3	–	–	–	20	–	142 ± 35		Repos

c, femelles castrées; p. o., injections par sonde gastrique.

2° *L'androstadiénolone* (Roussel) donne des résultats plus nets encore, à la dose quotidienne de 20 μg. Donnée par sonde gastrique, elle perd 95 % de son activité, si l'on en juge d'après le poids utérin, plus encore si l'on se rapporte à l'aspect du vagin.

3° *La 19-nortestostérone* (Ciba ou Roussel) est très active à 100 μg et inactive à 20 μg par jour.

Remarques. — Si le C. J. est apte à convertir certains androgènes en œstrogène, les trois substances essayées sont des précurseurs de l'œstrogène, donc d'éventuels intermédiaires entre les androgènes non saturés du type de la testostérone et les œstrogènes. Le fait qu'elles sont bien moins androgènes que la testostérone écarte l'idée d'un retour à la testostérone préalablement à la conversion en œstrogène. Notons, pour deux des substances, que l'effet utérin maximal est obtenu pour des doses quotidiennes de 100 μg. Avec des doses de 1 mg, on reste loin des poids utérins obtenus par la testostérone (745 mg). Ceci n'autorise pas à conclure à une

plus grande activité de la testostérone sur la fonction œstrogénique du C. J., car cet androgène élève fortement le poids utérin de la Ratte castrée. D'autre part, il vaut mieux comparer l'effet des doses faibles. A 50 μg, sur quatre rattes, la testostérone (418 ± 111 mg) est plus active que la 19-nortestostérone (222 ± 68 mg), de façon significative ($t = 2,66$, $p<0,05$). A 20 μg la testostérone élève le poids utérin à 227 ± 46 mg en présence de C. J. Le petit nombre d'animaux explique que la différence ne soit significative ni avec l'androstadiénolone (330 ± 66 mg), ni avec la 19-nortestostérone (142 ± 35 mg). Mais la différence entre androstadiénolone et 19-nortestostérone est très significative ($t = 4,50$, $p < 0,01$), ce qui signifie que, dans l'hypothèse d'une transformation de ces stéroïdes en œstrogène et, dans la mesure où des processus d'inactivation équivalents leur permettent de se présenter aux C. J. à concentration égale, l'androstadiénolone est un intermédiaire vraisemblable entre testostérone et œstradiol, beaucoup plus que ne l'est la 19-nortestostérone. Retenons que l'acquisition d'une double liaison 1-2 est peut-être chez la Ratte le premier temps de l'aromatisation de la testostérone. Il semble bien n'en être pas ainsi pour la conversion *in vitro* par le placenta humain; l'activité de l'androsta-1.4-diène-3.17-dione n'y est que le quart de celle de l'androsta-1-ène-3.17-dione ([6]).

(1) R. L. Noble, *Endocrinology*, 1, 1939, p. 184.
(2) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1718.
(3) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2410.
(4) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4459.
(5) J. J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1566.
(6) K. Ryan, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 268.
(7) N. Hollander et V. P. Hollander, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1097.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE — *Physiologie de la gonade de* Lysmata seticaudata (*Crevette à hermaphrodisme protérandrique*) *chez les individus normaux et les femelles masculinisées.* Note (*) de Mme **Hélène Charniaux-Cotton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La gonade de *Lysmata seticaudata* n'a donné lieu qu'à une seule étude, celle de Spitschakoff (1). Cet auteur a observé que la partie antérieure de chaque tube gonadique fournit exclusivement des ovocytes tandis que la partie postérieure produit des spermatozoïdes. Les ovogonies et les spermatogonies sont identiques; ces dernières sont situées près de la paroi alors que les premières occupent une position centrale. J'ai repris l'étude de la gonade de *L. s.* sur du matériel fixé à la station zoologique de Naples (2).

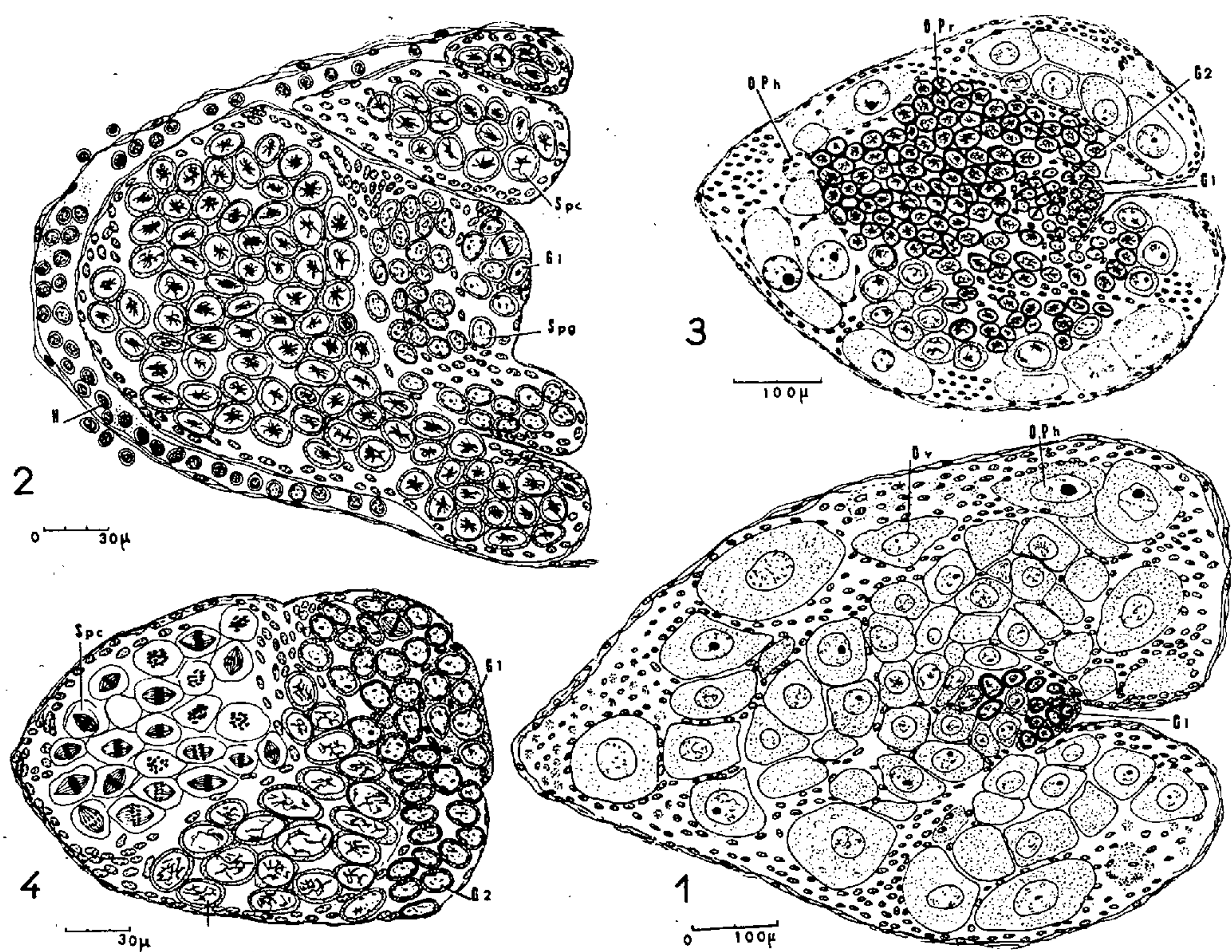
Les gonies primaires et le réticulum somatique qui les enferme forment une zone germinative continue, qui reste contre l'enveloppe conjonctive d'un bout à l'autre du tube gonadique.

La région ovarienne, en coupe transversale, présente l'aspect de la figure 1 chez beaucoup de ♂ et chez les ♀ qui ne sont pas en vitellogenèse. La zone germinative est portée en position centrale par suite du refoulement de l'enveloppe conjonctive par les ovocytes, mais elle reste contre la paroi au fond d'un sillon longitudinal. Les ovocytes, aux divers stades de la première croissance, forment des couches concentriques autour de cette zone. L'ovogenèse apparaît continue et il *n'y a que quelques ovocytes en début de prophase* (leptotène, pachytène), situés immédiatement sous les gonies primaires. Quand ces ovocytes atteignent un diamètre d'environ 100 μ (vésicule germinative 40 μ) ils sont phagocytés par leurs cellules folliculeuses.

Dans la région testiculaire, chez les ♂ et les jeunes ♀ (*fig.* 2), les cellules germinales forment deux zones superposées et parallèles à la zone germinative : 1° la zone à gonies secondaires où les mitoses s'effectuent indépendamment; 2° la zone où les spermatocytes effectuent synchroniquement les divers stades de la prophase, les divisions de maturation et la spermiogenèse. Pendant que les spermatozoïdes s'évacuent et que les hémocytes phagocytent les cellules somatiques qui les bordaient, les spermatogonies secondaires, qui ont cessé leurs mitoses, entrent synchroniquement en prophase; de nouvelles spermatogonies secondaires sortent de la zone à gonies primaires et le cycle recommence.

Chez les ♂ dont les glandes androgènes sont de grande taille (3), il est fréquent que, dans la région antérieure de la gonade, l'ovogenèse soit remplacée par une spermatogenèse complète, ce qui, à ma connaissance n'avait jamais été signalé. La gamétogenèse peut aussi commencer dans le sens ♂ et se terminer dans le sens ♀ (*fig.* 3) : les gonies secondaires effectuent un nombre « mâle » de mitoses et entrent synchroniquement en

prophase mais elles évoluent ensuite vers l'ovogenèse. Le nombre d'ovocytes en début de prophase est donc sensiblement égal au nombre de spermatocytes de la région postérieure. La zone de transition entre les régions antérieure et postérieure de la gonade présente alors une structure très significative (*fig.* 4) : au-dessous d'une zone à gonies secondaires d'aspect ♂, on voit des spermatocytes et des ovocytes; ces éléments ne sont jamais



Coupes transversales de la gonade de *L. seticaudata.* 1, région ovarienne d'une ♀ en repos sexuel et de certains ♂; 2, région testiculaire d'un ♂ et d'une jeune ♀; 3 et 4, région ovarienne et zone de transition dans un mâle à glande androgène de grande taille (*voir* texte); dans la région testiculaire, les spermatocytes sont en métaphase. G 1, gonie primaire; G 2, gonie secondaire; H, hémocyte; OPh, ovocyte phagocyté par ses cellules folliculeuses; OPr, ovocyte en prophase; Ov, ovocyte en première croissance; Spg, spermatogonie secondaire.

mêlés, mais forment deux groupes d'importance relative variable. *La séparation de la destinée des auxocytes remonte donc aux gonies primaires.*

Chez les mâles où la région antérieure de la gonade est un ovaire normal, le passage de la structure testiculaire à la structure ovarienne se fait progressivement : les spermatogonies secondaires se raréfient et sont remplacées par quelques ovocytes en début de prophase.

Chez les ♀, la limite antérieure des gonies primaires donnant naissance à des spermatogonies recule rapidement. A la place de ces dernières, donc entre les gonies primaires et les spermatocytes de la génération précédente,

s'installent des cellules somatiques et ensuite des ovocytes; ce processus donne un aspect bien caractéristique à la zone de transition. La région testiculaire finit par disparaître.

En conclusion, l'étude de la gonade de *Lysmata seticaudata* montre que l'action de l'hormone androgène :

— s'exerce au niveau de la zone à gonies primaires;

— présente un gradient décroissant le long de cette zone dans le sens postéro-antérieur; la constitution de ce gradient est probablement due au fait que, comme chez *Orchestia mediterranea* (4) les gonies postérieures des jeunes ♂ reçoivent les premières l'hormone androgène;

— peut être partielle et n'assurer l'évolution spermatogénétique que jusqu'au début de la prophase, la gamétogenèse se poursuivant ensuite dans le sens ♀. Ceci est en faveur de l' « autodifférenciation ovarienne » (4).

Les sept ♀ masculinisées extérieurement par la greffe de glandes androgènes (5) ne présentent pas de vitellogenèse; celle-ci est en effet inhibée par l'hormone androgène. La gonade de la femelle la plus masculinisée présente une région ovarienne et une zone de transition semblable aux figures 3 et 4; elle est donc très masculinisée. Chez les autres, la région antérieure est un ovaire normal et seule l'étude de la zone de transition permet d'affirmer que trois des ♀ masculinisées ont une gonade de ♂ et les trois autres ont une gonade de ♀. La greffe de glandes androgènes provoque donc, comme chez *O. gammarella* (6), la masculinisation des gonades.

(*) Séance du 19 décembre 1960.
(1) *Z. Wiss. Zool.*, 100, 1912, p. 190-209.
(2) Trois précédentes Notes concernant la sexualité de *L. seticaudata* ont été publiées : *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2814; (5); (3).
(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4046.
(4) *Bull. Soc Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 105.
(5) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1580.
(6) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 19, 1957, p. 413-560.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BIOLOGIQUE. — *Essais de cytochimie ultrastructurale. Digestion de virus sur coupes ultrafines.* Note (*) de M. **Wilhelm Bernhard**, Mme **Nicole Granboulan**, MM. **Georges Barski** et **Paul Tournier**, présentée par M. Robert Courrier.

Des virus infectés par l'adénovirus type 5 et le virus du polyome ont été fixés au formol et inclus dans un plastique hydrosoluble permettant la digestion enzymatique. La trypsine a attaqué la portion centrale de ces virus, la pepsine la couche périphérique de l'adénovirus.

La digestion enzymatique a déjà été utilisée pour analyser l'ultrastructure des virus (1), (2), mais les auteurs ont fait agir les enzymes sur des virus purifiés, avant l'inclusion. Utilisant une méthode préalablement mise au point pour la digestion de tissus normaux (3), nous avons fait agir des protéinases directement sur des coupes de cellules infectées par des virus dans l'espoir d'obtenir une « dissection » enzymatique beaucoup plus fine des structures virales.

1. Matériel et méthode. — *a.* Des culots de centrifugation de cellules Hela prélevées 2 à 3 jours après l'infection par l'adénovirus type 5, ont été fixés au formol 10 %, pH 7,2, pendant 15 mn à 3° C, puis inclus dans le polyépoxyde hydrosoluble CIBA (4) polymérisé à 37° C.

b. Suivant la même technique, des cellules d'embryon de souris en culture prélevées 6 jours après l'infection par le virus du polyome ont été incluses d'une part dans le polyépoxyde, et d'autre part dans l'Aquon (5) polymérisé à 56° C.

c. Les coupes ultrafines ont été soumises, selon la technique indiquée ailleurs (3) à l'action des solutions suivantes :

1° Trypsine à 0,3 %, pH 8, pour un temps variant de 10 mn à 48 h à 37° C.

2° HCl 1 N pendant 1 h, 2 h, 2 h 30 mn à 57° C.

Explication des figures.

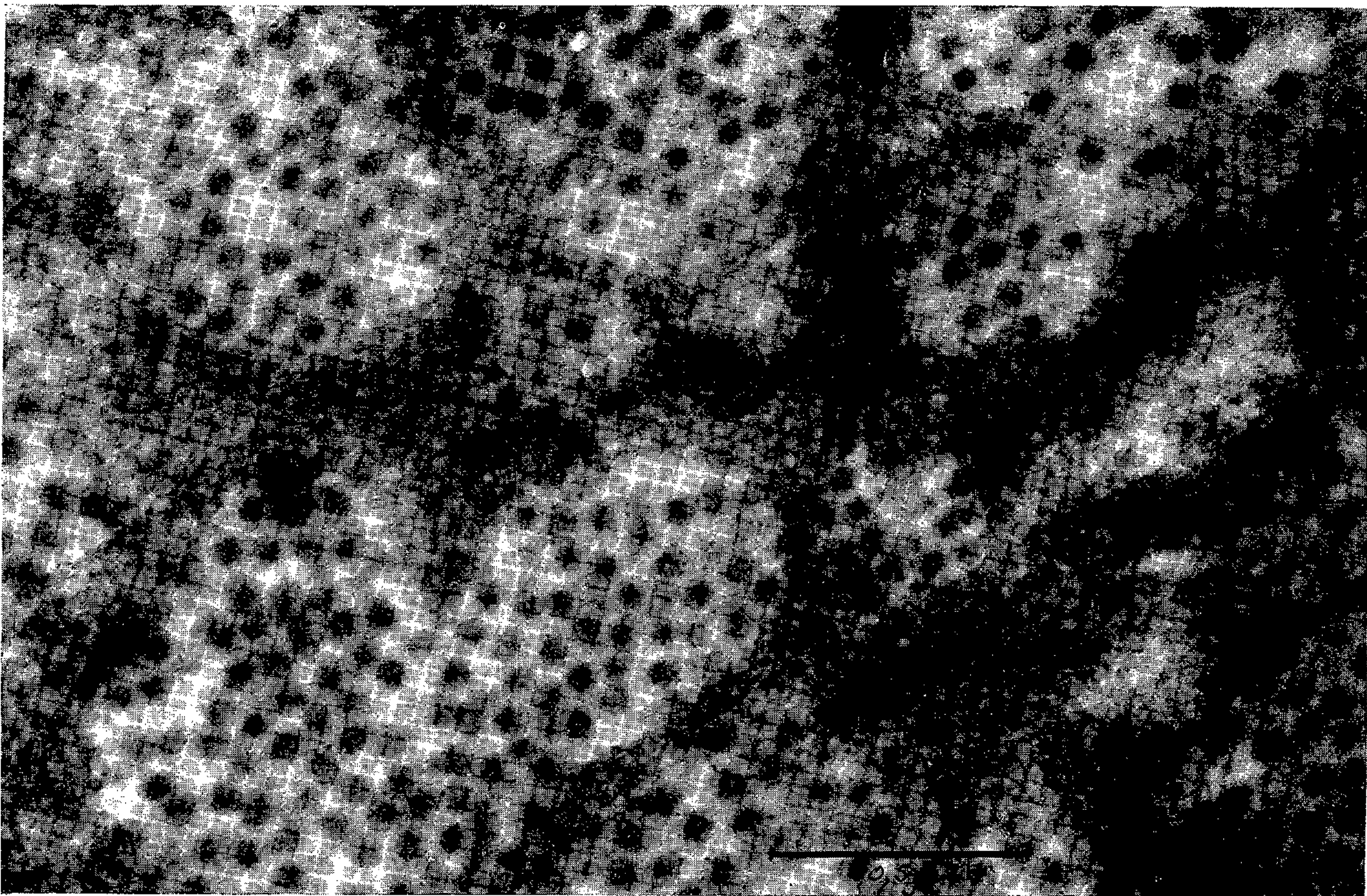
Fig. 1. — Adénovirus formol-polyépoxyde. Un halo cerné d'une membrane est visible autour d'un grand nombre de nucléoïdes. Cloisons séparant les îlots de virus. (G × 60 000).

Fig. 2. — Noyau infecté par des adénovirus. Coupe traitée 16 h à la trypsine. Nombreux « trous » correspondant aux nucléoïdes digérés, couche périphérique respectée. (G × 60 000.)

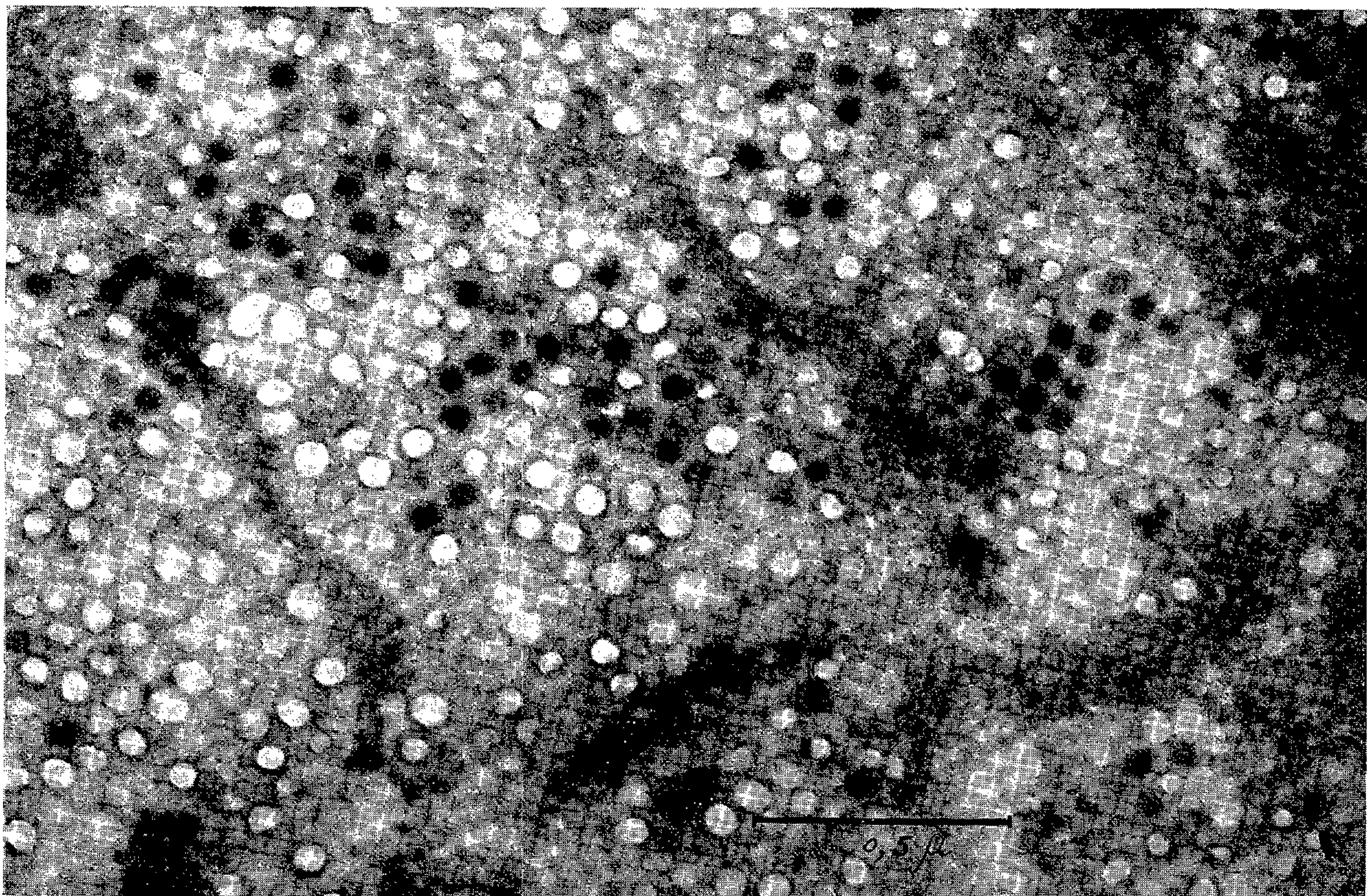
Fig. 3. — Coupe d'un cristal d'adénovirus traitée 8 h à la trypsine. Les nucléoïdes ont disparu. (G × 60 000.)

Fig. 4. — Coupe d'un cristal d'adénovirus traitée 2 h 30 mn à l'acide chlorhydrique IN. Petits trous au niveau du nucléoïde correspondant à l'hydrolyse partielle des nucléoprotéines. (G × 60 000.)

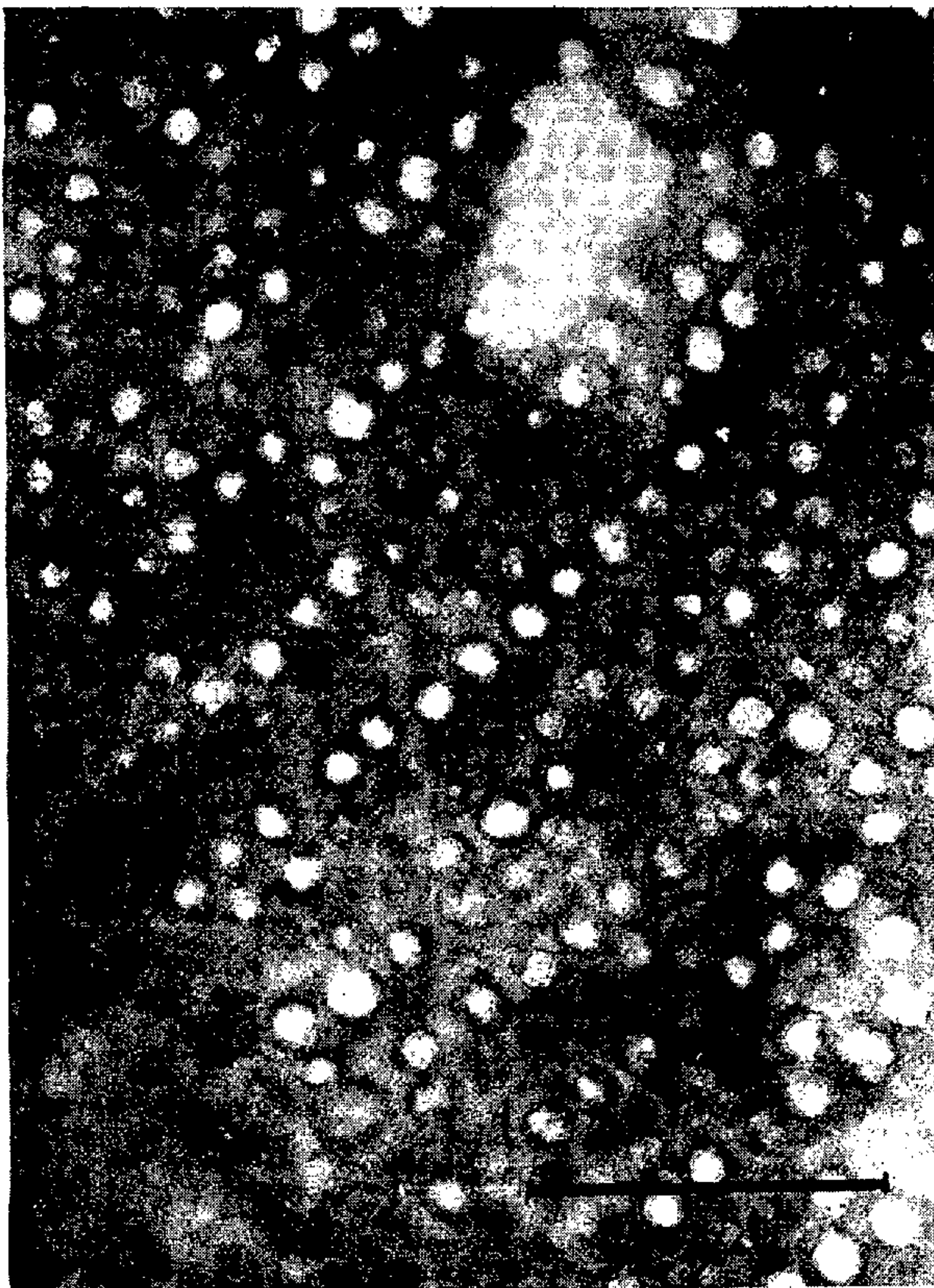
Fig. 5. — Coupe d'adénovirus traitée 2 h à la pepsine. Digestion de la couche périphérique, nucléoïdes intacts. (G × 60 000.)



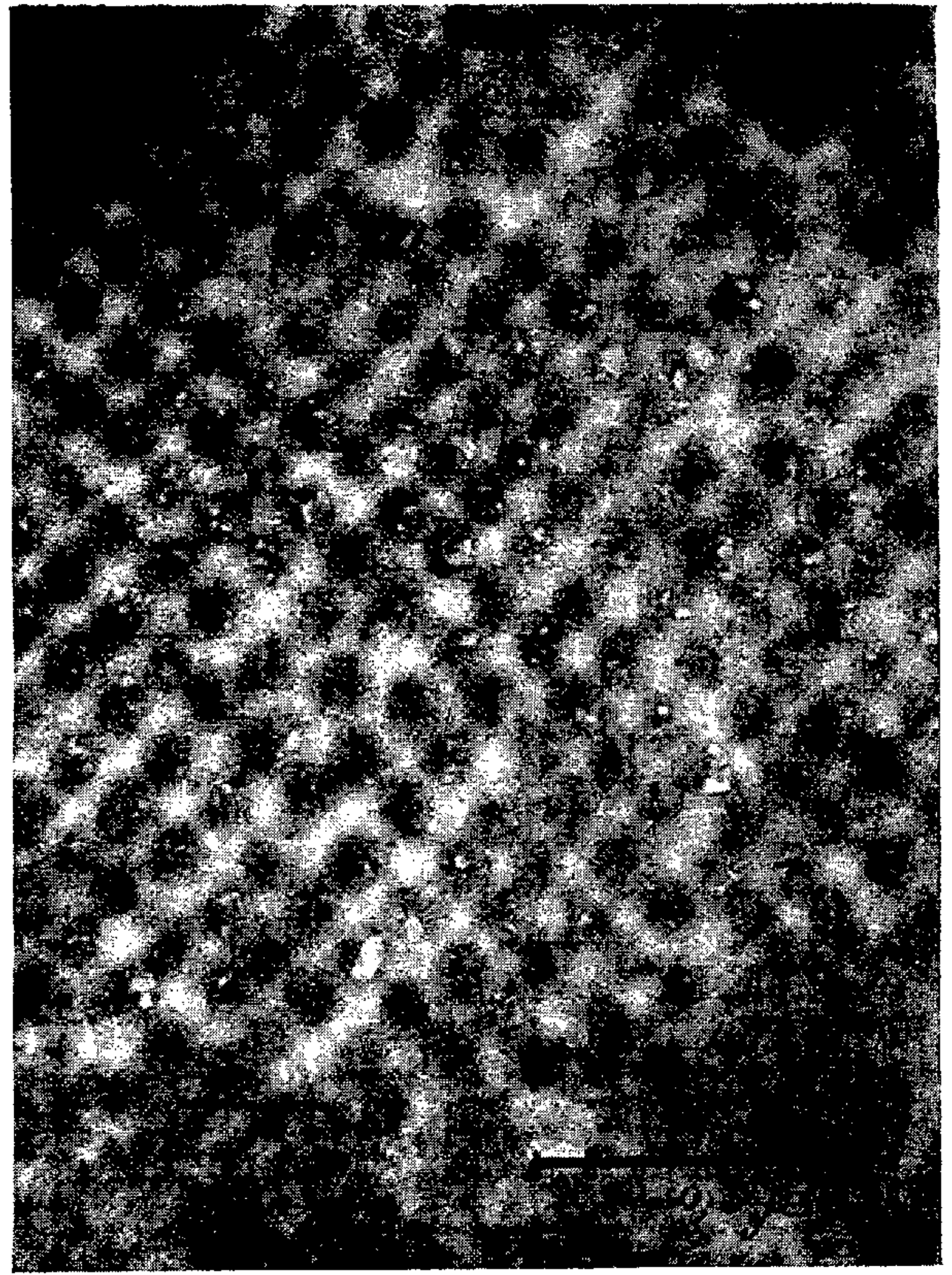
1



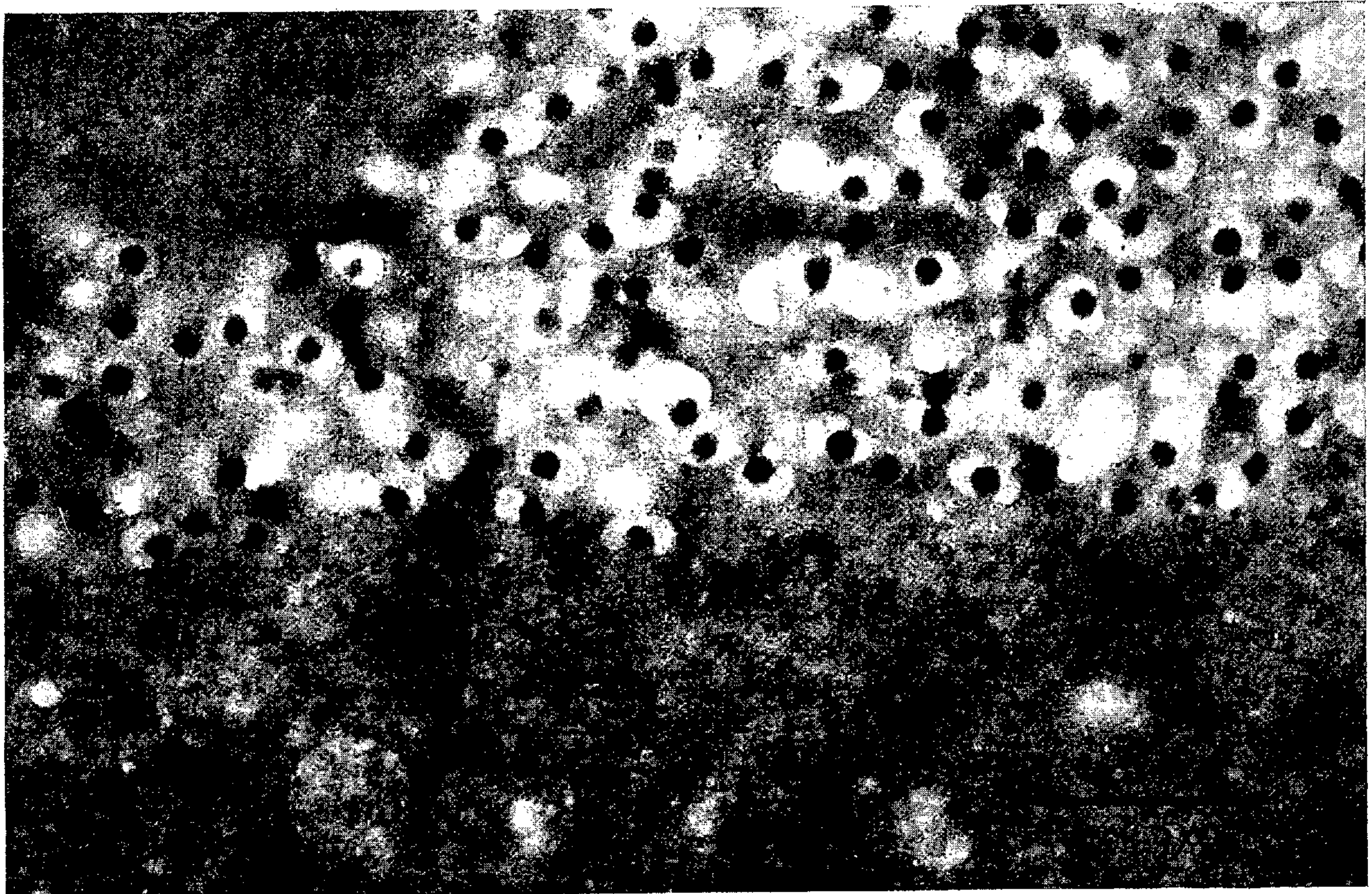
2



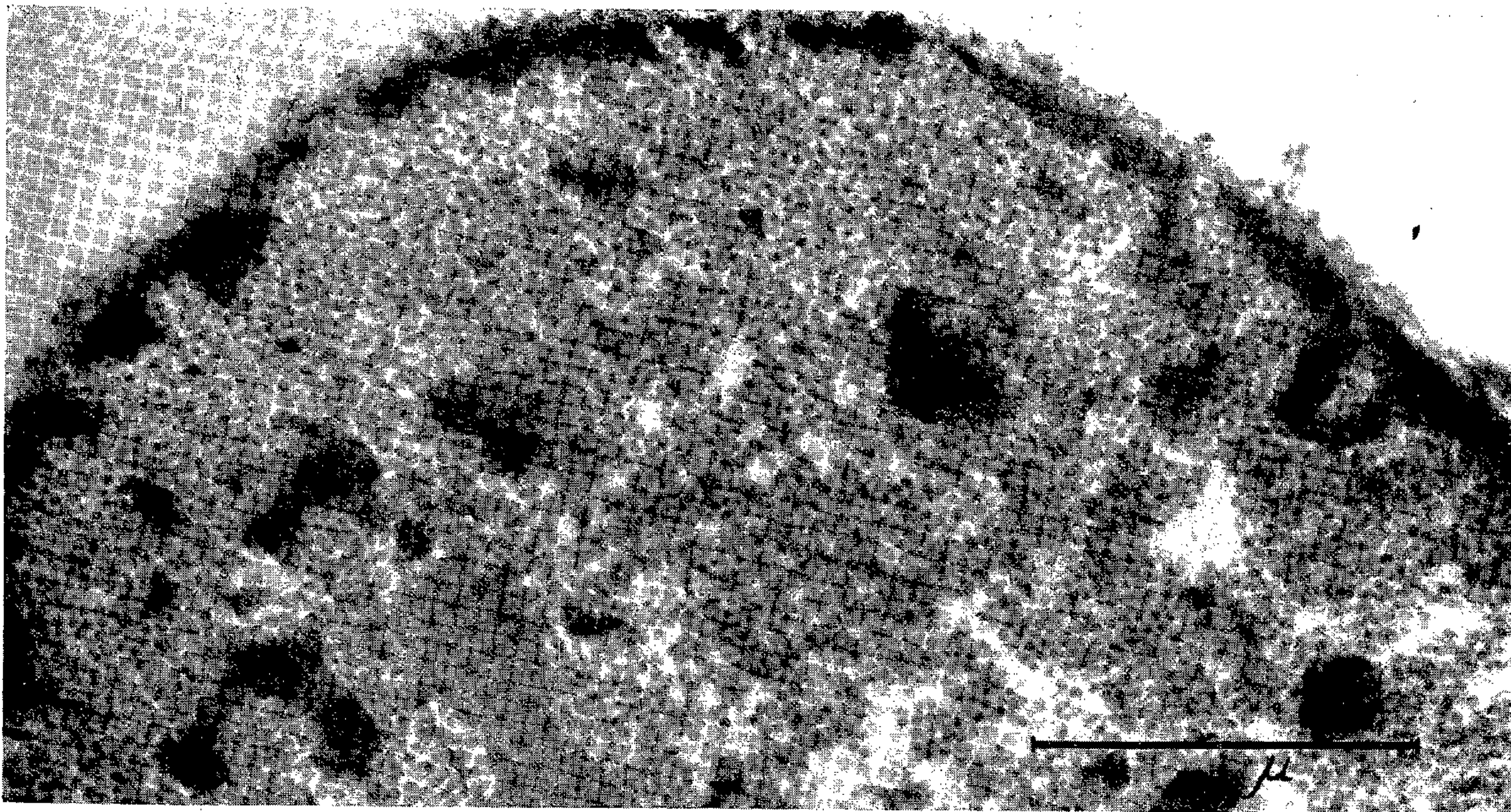
3

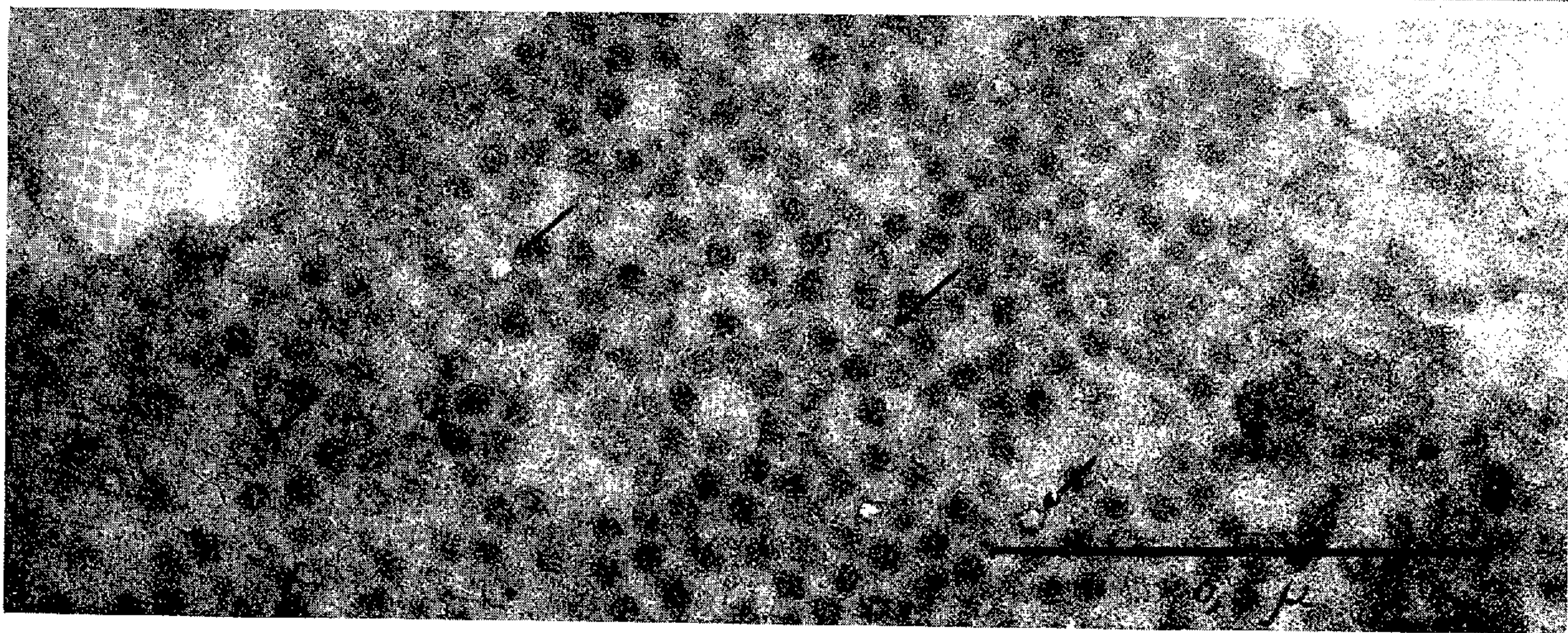


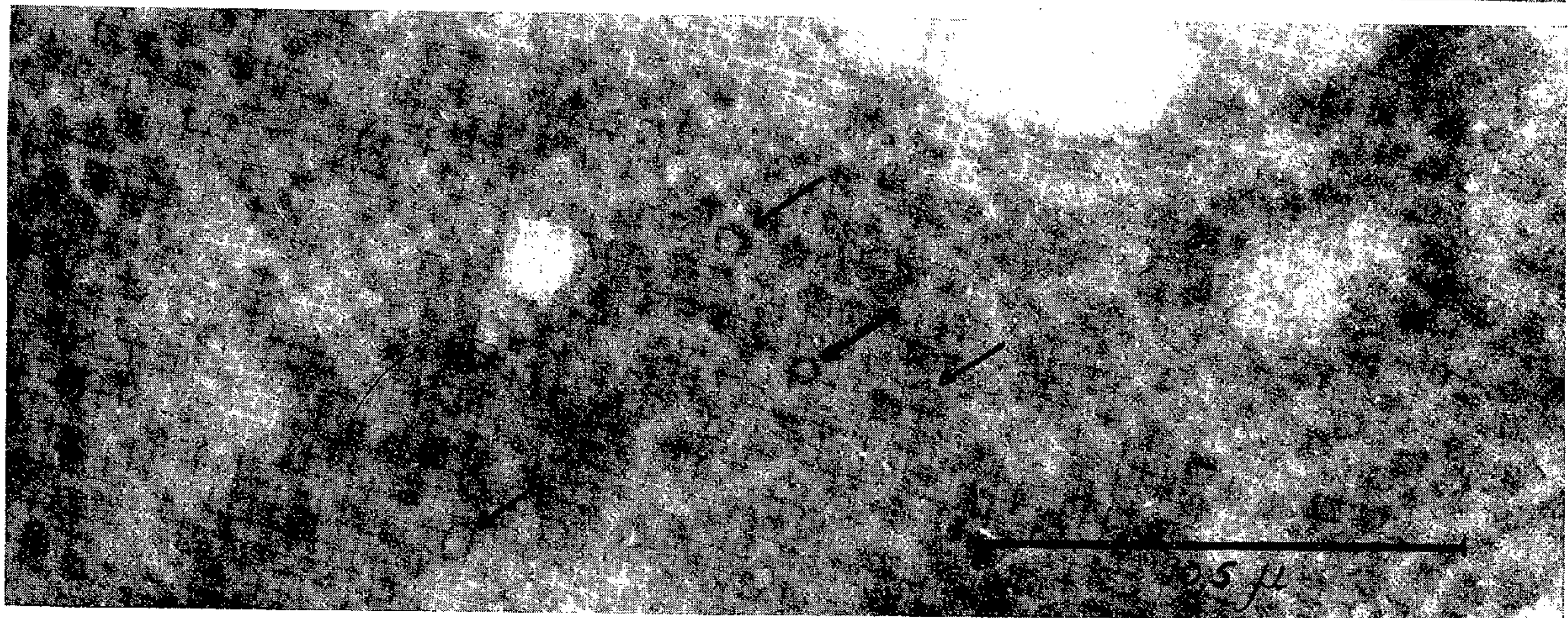
4

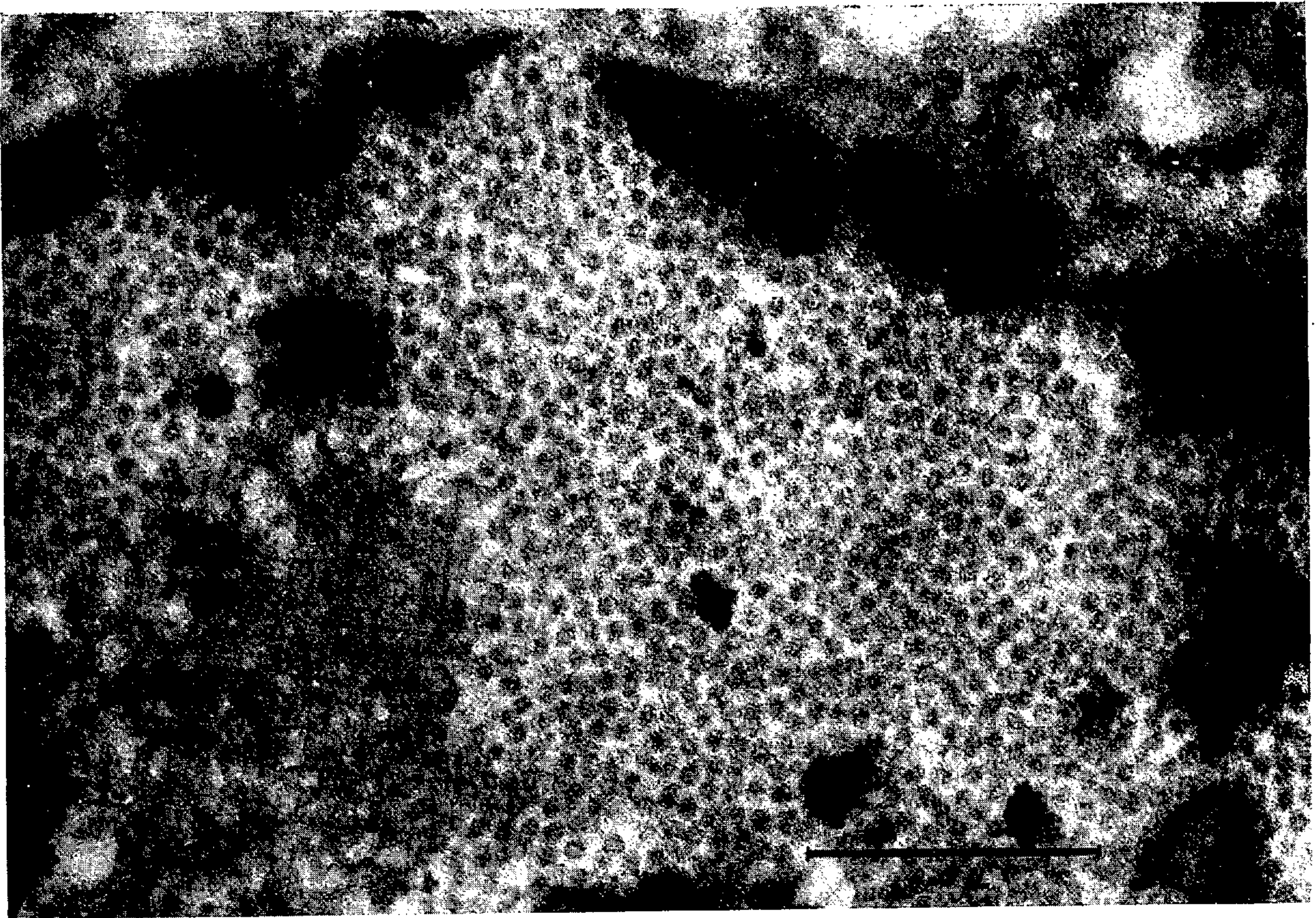


5

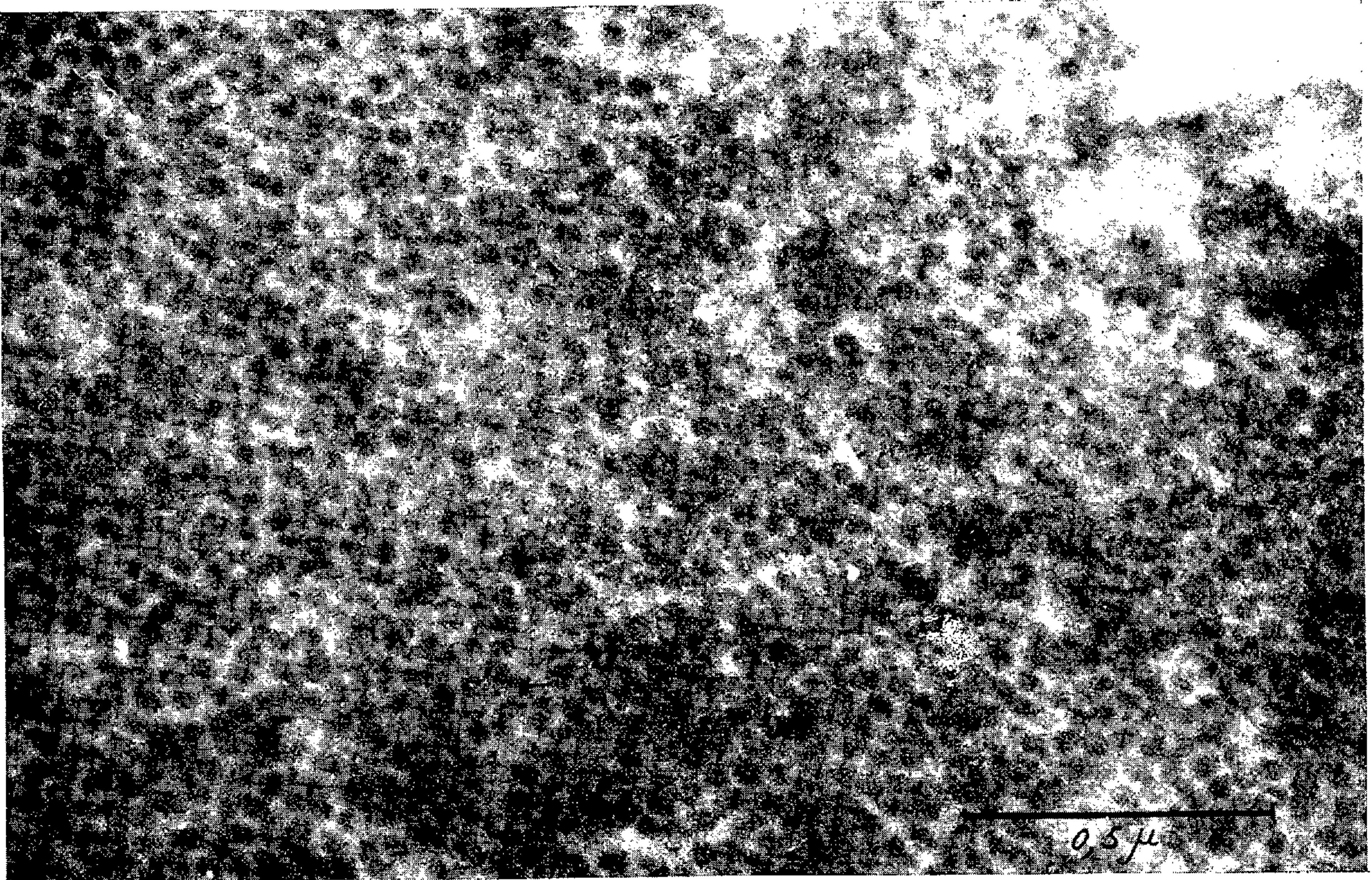

6


7


8



9



10

Fig. 6. — Noyau infecté par le virus du polyome. Formol-polyépoxyde. Mottes de chromatine et très nombreux virus. (G × 40 000.)

Fig. 7. — Virus du polyome traité 24 h à la trypsine. Nombreux trous marquant l'action de l'enzyme sur le nucléoïde (→). (G × 100 000.)

Fig. 8. — Polyome. Formol-Aquon. Traitement 24 h. Même action sur les nuléoïdes (→). (G × 100 000.)

Fig. 9. — Polyome. Formol-Aquon non traité. (G × 70 000.)

Fig. 10. — Même préparation traitée 18 h à la pepsine. Perte du contraste et des limites nettes des particules. (G × 70 000.)

3° Pepsine à 0,5 % dans une solution de HCl 0,1 N pour un temps variant de 10 mn à 48 h à 37° C.

d. Avant l'examen au microscope électronique, les coupes ont été colorées à l'acétate d'uranyle 5 % pendant 1 h.

2. Observations. — 1° *Adénovirus.* — Dans les contrôles, la forme hexagonale du virus, bien visible après fixation osmique, est moins nette après fixation au formol ([6]). Le nucléoïde, qui a la même taille qu'après fixation osmique, est très souvent entouré d'un halo cerné d'une fine membrane (*fig.* 1).

a. Trypsine. — L'action de l'enzyme est évidente après 8 à 16 h. De nombreux virus présentent alors un grand trou central, découpé comme à l'emporte-pièce, et cerné d'une zone circulaire, claire à l'intérieur, dense à l'extérieur (*fig.* 2 et 3). Certains virus ne sont pas attaqués, même après 24 h d'incubation. Ce fait doit être dû à l'incidence de la coupe qui intéresse tantôt la capsule, tantôt le nucléoïde. Lorsque l'action de la trypsine sur les particules virales commence à se manifester nettement, la chromatine du noyau infecté est déjà totalement digérée.

L'action de l'*acide chlorhydrique* se rapproche de celle de la trypsine : elle consiste en un éclaircissement du nucléoïde. Après 1 h d'incubation, on note la présence d'un ou de plusieurs petits trous situés en général au niveau de la partie centrale du virus. Après 2 h 30 mn l'action est très intense (*fig.* 4).

b. Pepsine. — Le point d'attaque de cette enzyme est différent de celui de la trypsine et de HCl : il est situé à la périphérie des virus, le nucléoïde étant respecté. Cette digestion est beaucoup plus rapide : elle est déjà visible après 15 mn d'incubation. Après 2 h (*fig.* 5) chaque nucléoïde est entouré d'une cavité annulaire plus ou moins agrandie à cause de la rétraction de la matière d'enrobage. Après 16 h et 24 h d'incubation, il se produit une perte de densité considérable de la totalité des particules qui ne sont pratiquement plus visibles.

2° *Virus du polyome.* — Après fixation au formol et inclusion au polyépoxyde les particules sont très semblables à celles fixées à l'osmium (*fig.* 6). Après inclusion dans l'Aquon, les virus n'ont plus l'aspect dense et homogène habituel (*fig.* 9).

a. Trypsine. — L'incubation nécessaire pour obtenir une action est nettement plus longue : il faut 24 h pour que la digestion par la trypsine se manifeste. Elle provoque l'apparition de trous centraux cernés d'une mince membrane dense (*fig.* 7). Lorsque l'inclusion a été faite à l'Aquon, la digestion débute à la 24e heure (*fig.* 8) et est très intense à la 48e heure.

b. Pepsine. — Comme pour la trypsine les temps d'incubation doivent être prolongés : il faut 18 h pour avoir une action de la pepsine sur les virus inclus dans l'Aquon. On constate alors seulement une perte de contraste et un effacement des contours des particules virales (*fig.* 10).

DISCUSSION. — Les deux protéinases attaquent des régions différentes des virus. Les nucléoprotéines localisées au centre des virus (nucléoïdes) peuvent disparaître totalement après l'action prolongée de la trypsine. Un effet comparable est obtenu après hydrolyse au HCl. Inversement, la pepsine digère la zone périphérique des particules [capside (7)], phénomène bien visible dans le cas de l'adénovirus mais moins évident pour le virus du polyome. Or, on sait que la trypsine digère surtout les protéines basiques, la pepsine les protéines acides (8). Le lieu d'action de ces enzymes est identique qu'il s'agisse d'une inclusion au polyépoxyde ou à l'Aquon, mais dans ce dernier cas, la digestion est plus lente. Plus la coupe est mince, plus l'action enzymatique est visible.

En combinant l'action sur des coupes ultrafines de protéinases avec celle de nucléases, on devrait pouvoir analyser la structure du nucléoïde et déterminer la nature des acides nucléiques viraux.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) D. PETERS, *Proc. Inter. Cong. Electron Microscopy*, Springer, Berlin, 1958, p. 552 (Band II).
(2) M. A. EPSTEIN, *Symposia Tumor Viruses. Nat. Cancer Inst.*, Monogr. n° 4, 1960, p. 53.
(3) E. LEDUC, W. BYCZKOWSKA-SMYK et W. BERNHARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4052.
(4) W. STÄUBLI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1137.
(5) I. R. GIBBONS, *Proc. Inter. Cong. Electron Microscopy*, Springer, Berlin, 1958, p. 55 (Band II).
(6) C. MORGAN et H. M. ROSE, in : *Virus Growth and Variation*, Cambridge University Press, 1959, p. 256.
(7) A. LWOFF, T. F. ANDERSON et F. JACOB, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 281.
(8) A. G. E. PEARSE, *Histochemistry*, J. A. Churchill Ltd. London, 1960.

(*Laboratoire de Microscopie électronique,*
Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine;
Laboratoire de culture de tissus,
Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine;
Laboratoire central de l'Hôpital Claude Bernard, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Quelques données quantitatives sur les acides organiques stables du Champignon de couche* (Agaricus Campestris). Note (*) de M. **Pierre Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'acide malique représente à lui seul 40 à 55 % de l'acidité organique dans les divers tissus du carpophore (stipe, chapeau, hymenium). Il est plus abondant dans le chapeau que dans le reste du carpophore. Par contre, l'hymenium contient le plus d'acide citrique. L'acide fumarique existe à des doses relativement importantes dans l'ensemble du carpophore.

Les acides organiques des champignons supérieurs ont été jusqu'à présent peu étudiés. La chromatographie sur papier a été utilisée [1], mais cette seule technique ne fournit que des données qualitatives.

Nous avons étudié les acides organiques d'*Agaricus Campestris* par chromatographie de partage sur colonne de gel de silice [2]. La chromatographie par échange d'ions sur résine anionique Dowex I selon Busch et coll. [3] donne une séparation moins bonne.

La méthode de fixation et d'extraction est celle décrite par L. Roux et Mme C. Lesaint [4]. Elle ne permet pas d'obtenir les acides cétoniques trop labiles, ni les acides volatils.

Nous avons effectué les prélèvements à trois stades différents :

Stade I : Les carpophores ne sont pas encore différenciés en pied et chapeau, et ont l'aspect de petites boules de la grosseur de petits pois.

Stade II : Pied et chapeau sont bien différenciés mais les lamelles, de couleur rose, sont encore cachées ou peu visibles.

Stade III : Les chapeaux sont nettement ouverts et les lamelles, de teinte rose brunâtre, sont bien visibles.

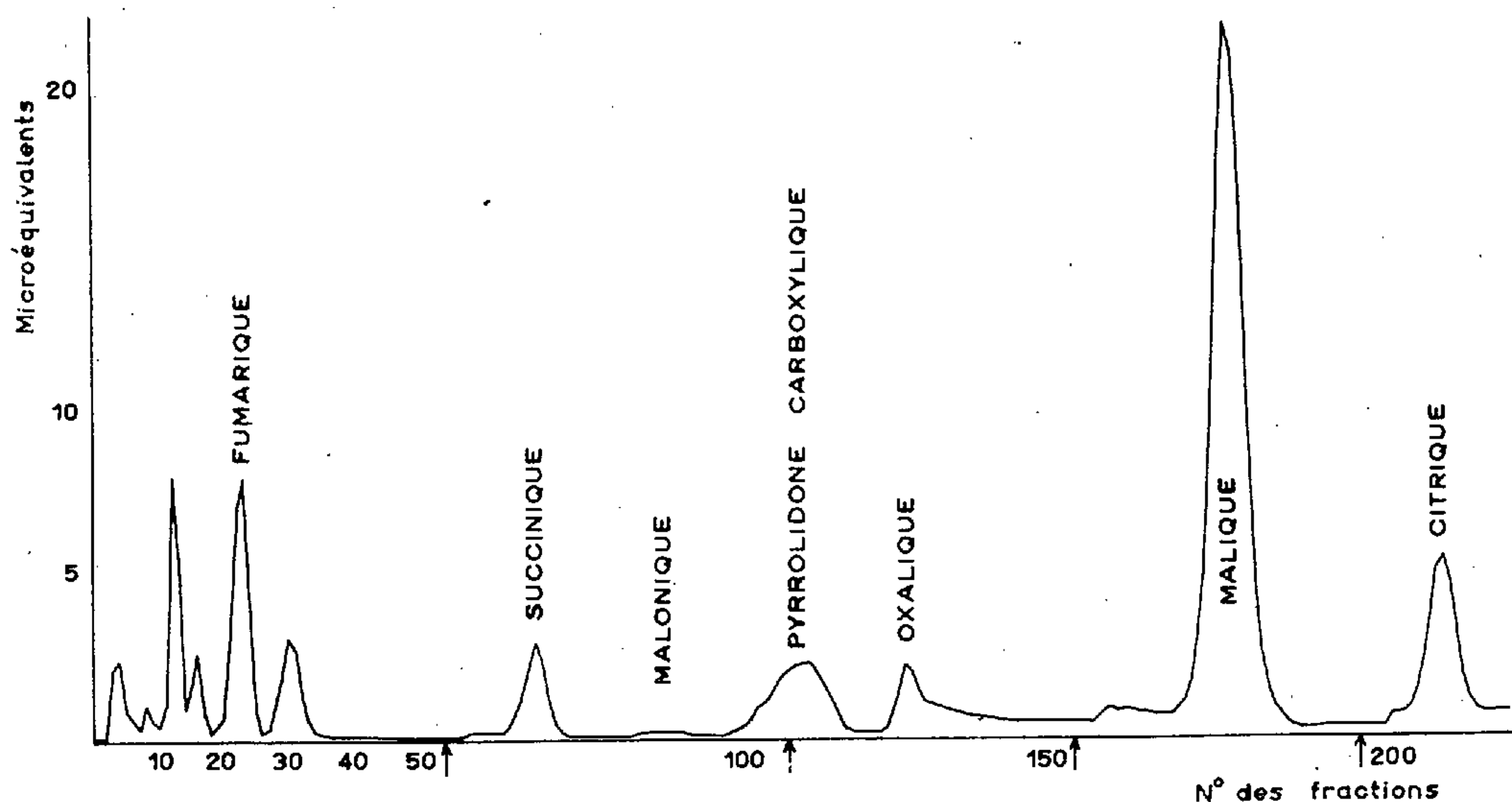
Résultats :

Tableau I.

		Acidité totale (libre + salifiée)				Acidité organique recueillie
	Matière sèche (% M.F.).	(méquiv./g (M. S.).	(µ équiv./g (M. F.).	% recueilli dans l'alcool.	% recueilli dans l'alcool.	% de l'acidité totale.
		Stade I.				
Ensemble du carpophore...	7,6	1,3	98	88,9	11,1	28,5
		Stade II.				
Pied....................	9,5	1,1	103	94,8	5,2	21,7
Chapeau.................	7	1,6	109	97,1	2,9	50,8
Lamelles................	9,5	0,9	81	95,3	4,7	33
		Stade III.				
Pied....................	7,8	1,2	94	95,3	4,7	23,5
Chapeau.................	5,9	1,7	102	96,1	3,9	51,5
Lamelles................	9,1	0,8	73	92,5	7,5	44,3

L'examen du tableau I montre que le chapeau et le pied ont une acidité totale supérieure à celle des lamelles. Le pourcentage de l'acidité organique par rapport à l'acidité totale est le plus élevé dans le chapeau. La majeure partie de l'acidité totale est extraite par l'alcool.

La chromatographie sur papier des différentes fractions nous a permis de mettre en évidence les acides suivants : malique, fumarique, citrique, succinique, pyrrolidone carboxylique, malonique et oxalique. Ce dernier n'apparaît nettement qu'au premier stade.



Chromatographie de partage sur acide silicique.
Agaricus campestris : stade I (ensemble du carpophore).

TABLEAU II.

	Acide fumarique.			Acide succinique.			Acide malique.			Acide citrique.		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Stade I.												
Ensemble du carpophore..........	27	20	7,3	15	11	4	152	115	41	32	24	8,7
Stade II.												
Pied.............	19	18	8,1	11	11	4,9	89	85	37,9	19	18	8,2
Chapeau..........	81	57	10,3	37	26	4,6	396	278	50,2	23	16	2,9
Lamelles..........	19	18	6,8	17	16	6	111	105	39,1	29	27	10,2
Stade III.												
Pied.............	22	18	7,9	14	11	4,8	106	83	37,1	15	12	5,4
Chapeau..........	84	49	9,3	36	21	4	504	295	55,8	26	15	2,9
Lamelles..........	33	30	9,2	16	15	4,5	124	113	34,6	34	31	9,5

Colonnes 1 : Microéquivalents par gramme de matière sèche;
» 2 : Microéquivalents pour 10 g de matière fraîche;
» 3 : Microéquivalents % de l'acidité organique.

L'acide malique représente à lui seul 40 à 55 % de l'acidité organique (tableau II). Les tissus du chapeau sont plus riches en cet acide que le pied et les lamelles. Par contre, les lamelles contiennent plus d'acide citrique que le reste du carpophore, de sorte que le rapport malique/citrique varie beaucoup d'un tissu à l'autre. La teneur en acide fumarique est relativement importante si on la compare à celle signalée chez certaines plantes supérieures où l'on ne trouve que de faibles quantités : Féveroles ([5]), tubercule de pomme de terre ([6]), luzerne (Hulme et Richardson, 1957), etc. Par contre, certains champignons inférieurs sont susceptibles de produire des doses importantes d'acide fumarique (*Aspergillus fumaricus* sur jus sucré).

L'acide fumarique a été signalé chez divers champignons supérieurs (Polyporales, Hydnales et Agaricales).

(*) Séance du 19 décembre 1960.

([1]) Mme J. M. Touzé-Soulet et C. Mondant, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1825.
([2]) J. Bové et R. Raveux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957.
([3]) H. Busch, R. B. Hurlbert et U. R. Potter, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 717.
([4]) L. Roux et Mme C. Lesaint, *Ann. Physiol. vég.*, n° 1, 1959.
([5]) Y. Coïc et Mme C. Lesaint, *Ann. Physiol. vég.*, n° 2, 1960.
([6]) E. Jolivet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3208.

(*I. N. R. A., Station centrale de Physiologie végétale, Versailles.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les acides aminés libres de* Boletus edulis *Fr. ex Bull. et de quelques espèces voisines.* Note (*) de Mme **Jane-Marie Touze-Soulet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les acides aminés libres de sept espèces de Bolets sont identifiés par chromatographie et électrophorèse. *Boletus edulis* Fr. ex Bull. se distingue des autres espèces par la présence dans son carpophore, en quantité importante, de deux composés de nature peptidique.

En 1946, Frèrejacque [1] a rassemblé « les résultats obtenus par les chimistes dans les études qu'ils ont faites des principes immédiats retirés des champignons ».

Depuis cette date, l'application des méthodes chromatographiques à la recherche de la composition chimique des champignons a permis d'accroître, de façon considérable, nos connaissances dans ce domaine. Des acides aminés nouveaux ont pu être mis en évidence chez des Bolets [2] et chez une espèce de Lactaire [3]. Dans une mise au point récente, J.-L. Bonnet [4] présente une synthèse des données acquises sur la composition des Basidiomycètes supérieurs.

L'étude des exigences nutritionnelles de certaines espèces d'*Hypomyces* parasites des carpophores de *Boletus edulis* Fr. ex Bull. m'a amenée à rechercher quelle était la composition chimique de ces derniers. Plusieurs espèces courantes du même genre, dont la liste suit, ont été étudiées comparativement :

Boletus sareus Fr. ex Bull.; *Boletus granulatus* Fr. ex L.; *Boletus bovinus* Fr. ex L.; *Boletus scaber* Fr. ex Bull.; *Boletus calopus* Fr.; *Boletus cavipes* Opat.

Les résultats concernant les acides aminés libres font l'objet de cette Note.

Techniques employées. — Les carpophores frais, nettoyés et débarrassés des débris étrangers, sont fixés dans l'alcool à 70°, broyés et extraits à la température de 40° C sous vide.

La technique chromatographique utilisée est celle de P. Boulanger et G. Biserte [5]. Les chromatogrammes sont réalisés sur papier Arches 302, à la température de 21° C, dans le système de solvants suivants : butanol/acide acétique/eau (4 : 1 : 5) et phénol/ammoniaque.

J'ai utilisé également la méthode de séparation par électrophorèse sur papier à pH 3,9 (technique de Biserte et coll.) [6] sous une tension de 250 V pendant 15 h.

Enfin, suivant la technique de Biserte et coll. [7], les deux méthodes précédentes ont été couplées : l'électrochromatographie m'a permis de mettre en évidence et d'identifier certains composés.

Résultats. — Dans le tableau suivant figurent les acides aminés identifiés sur les chromatogrammes ou électrochromatogrammes par révélation

à la ninhydrine. Pour chaque espèce, l'importance relative des différents acides aminés est indiquée par des croix : la comparaison n'est valable que dans une même colonne.

	B. edulis.	*B. ærus.*	*B. granulatus.*	*B. bovinus.*	*B. scaber.*	*B. calopas.*	*B. capives.*
Acide Aspartique.....	+++	+	+++	+++	+++	+++	+++
» Glutamique.....	+++	++	+++	+++	+++	++	+++
Asparagine...........	+		+		++	+	++
Glutamine............	+	+	+		+++	+	+
Sérine...............	++	+	+++	+	+++	+	++
Glycocolle...........	++	+	++	+++	++	+++	+++
Thréonine............	++	+	++		++		Traces
α-Alanine............	+++	++	++	++	+++	+++	++
β-Alanine............	+	+	+	++	+	++	+
α-aminobutyrique.....	Traces	+					
γ-aminobutyrique.....	+		+	++	+	++	+
Valine et Méthionine...	+++	+++	++	+	+		
Leucines.............	+	++	++	+	+		
Phénylalanine.........	+		+				
Cystéine.............	+	Traces	+		Traces		
Histidine............	+	»	+	+	+	+	+
Lysine...............	+	+	+	+	+	+	+
Arginine.............	++	++	+	++	++	+	++
Tyrosine.............	+	+	+	+	+		
Proline..............	+						
α-aminoadipique......	+	+	+		+		
Inconnus A..........	+						
Inconnus B..........	+++						
Inconnus C..........	+						
Inconnus D..........	+						
Inconnus E..........				+		+	+

L'examen de ce tableau permet de formuler certaines observations. Les carpophores des espèces de Bolets étudiées renferment à peu près tous les aminoacides « ordinaires » en plus ou moins grande abondance.

Les acides aminés dicarboxyliques, aspartique et glutamique, sont présents en quantité importante dans toutes les espèces explorées. C'est là un fait intéressant à noter, car J.-L. Bonnet ([2]), dans ses travaux sur *B. edulis, B. scaber* et *B. æreus* n'en fait pas mention. L'asparagine et la glutamine ont pu être mises en évidence. Leur abondance est à souligner chez *B. scaber*.

On remarquera également la généralité de la présence de la β-alanine dans tous les extraits étudiés. Par contre, l'acide γ-aminobutyrique n'apparaît qu'en faible quantité : ceci laisse présumer d'une faible décarboxylation de l'acide glutamique dans les carpophores.

L'arginine est le plus abondant des acides aminés basiques présents ches ces divers Bolets.

Il faut noter enfin l'existence de taches non identifiées sur certains chromatogrammes. A cet égard, *Boletus edulis* mérite de retenir notre attention : deux composés inconnus A et B viennent se placer au niveau de l'α-alanine et de part et d'autre de celle-ci en chromatographie. L'un d'eux, B, situé entre l'α-alanine et la tyrosine, apparaît comme l'un des constituants les plus abondants de l'extrait étudié.

L'électrochromatographie permet de les mettre nettement en évidence : migrant au même point dans la zone acide, entre l'aspartique et le glutamique en électrophorèse à pH 3,9, ils se séparent dans le solvant butanol par suite de leur différence de R_f (A = 0,19 et B = 0,27).

Après hydrolyse totale acide (ClH 5,6 N; 110° C; 24 h), ils disparaissent, ce qui laisse présumer de leur nature peptidique.

Il faut souligner que, seule parmi les Bolets étudiés, l'espèce *Boletus edulis* possède les composés A et B.

Cette particularité, jointe au fait que cette espèce constitue un hôte de prédilection pour certains *Hypomyces*, nous a incitée à rechercher, d'une part la nature des composés A et B et, d'autre part, leur devenir dans les carpophores parasités. Les résultats obtenus dans ce sens feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) M. Frèrejacque, *Rev. Myc.*, Suppl., 11, 1946, p. 10 et 77; 12, 1947, p. 60.

(2) A. I. Virtanen et O. Ayrapaa, *Proc. Soc. Biochem. Biophys. Mikrob. Fenn.*, B 31, 1958, p. 190.

(3) J. Casimir et A. I. Virtanen, *Acta Chem. Scand.*, 13, n° 10, 1959, p. 2139.

(4) J. L. Bonnet, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 25, fasc. 3, 1959, p. 215.

(5) P. Boulanger et G. Biserte, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 696; 32, 1950, p. 1930.

(6) G. Biserte, P. Boulanger et P. Paysant, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 2067.

(7) G. Biserte, Th. Plaquet-Schoonaërt, P. Boulanger et P. Paysant, *J. Chromat.*, 3, 1960, p. 25.

(Laboratoire de Cryptogamie
Faculté des Sciences, Toulouse.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet du glucose sur la régulation du métabolisme fermentaire des racines de Blé.* Note (*) de M. **Bernard Lejeune** et Mme **Claire de Gournay-Margerie**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

A une augmentation de l'activité aldolase des racines de Blé cultivées en présence de glucose à forte concentration, correspond une augmentation de l'activité fermentaire. Dans les mêmes conditions, on n'observe pas de modification importante de l'intensité respiratoire.

Des expériences décrites dans une Note précédente [1] montrent que l'activité aldolase des racines de Blé augmente avec la concentration du glucose dans le milieu de culture. Nous avons cherché à voir si ce phénomène se traduit par une augmentation de la vitesse de la fermentation.

Les racines de Blé (*Triticum sativum*, var. Cappelle) sont isolées et mises en culture sur un milieu minéral [2]. La source de carbone est du D-glucose aux concentrations : 10^{-1} M (cultures A) ou 10^{-3} M (cultures B); d'autres racines sont cultivées sans source de carbone (cultures C). On mesure la vitesse de la fermentation sur des lots de racines prélevés après 20 et 40 h. La production de CO_2 est déterminée à l'aide de la méthode manométrique de Warburg, à 25° C. Les racines, débarrassées du milieu de culture et lavées, sont placées par groupes de 30 dans des fioles contenant 2 ml de tampon phosphate pH 6,2, contenant du glucose 5.10^{-2} M. L'anaérobiose est réalisée par passage d'un courant d'azote R durant 7 mn. Dans quelques expériences, l'éthanol formé après 90 mn est dosé par une méthode enzymatique adaptée de Bonnichsen et Theorell [3]. Des mesures de respiration sont faites parallèlement en aérobiose. A partir d'autres lots de racines, on prépare des extraits enzymatiques dans lesquels on détermine l'activité aldolase, en mesurant la vitesse de réduction du diphosphopyridine nucléotie (DPN) en présence de fructose-1.6-diphosphate et de triose-phosphate-déshydrogénase [4].

L'évolution de l'activité aldolase en fonction du temps dans les différentes cultures est représentée sur la figure 1. La figure 2 montre que l'activité fermentaire suit des variations parallèles. Les mesures sont rapportées à 100 racines; leur expression par rapport aux valeurs d'azote protéique (tableau I) ne modifie pas le sens des variations observées.

On peut calculer, d'après les activités de l'aldolase mesurées *in vitro*, à saturation du substrat, les valeurs théoriques de la vitesse de dégradation du glucose par la glycolyse selon Embden-Meyerhof, et les comparer avec les vitesses de la fermentation mesurées aux temps correspondants (tableau II). Les valeurs expérimentales trouvées pour la fermentation atteignent 69 % au moins et 89 % au plus des valeurs théoriques calculées

d'après l'activité maximale de l'aldolase. Cette concordance paraît suffisante pour attribuer à l'aldolase le rôle d'un facteur limitant de la vitesse de fermentation.

Ceci ne demeure pas exact en ce qui concerne la respiration. On remarque en effet, sur le tableau I, que les valeurs de l'intensité respiratoire varient très peu en fonction des conditions de préculture. Ceci peut s'expliquer en supposant qu'en aérobiose la voie d'Embden-Meyerhof ne constitue pas le mécanisme essentiel de la dégradation du glucose. Chez beaucoup d'organismes on connaît d'autres mécanismes respiratoires, tel celui des pentoses-phosphates; mais nous ne pouvons pas dire s'il s'agit de celui-ci dans le

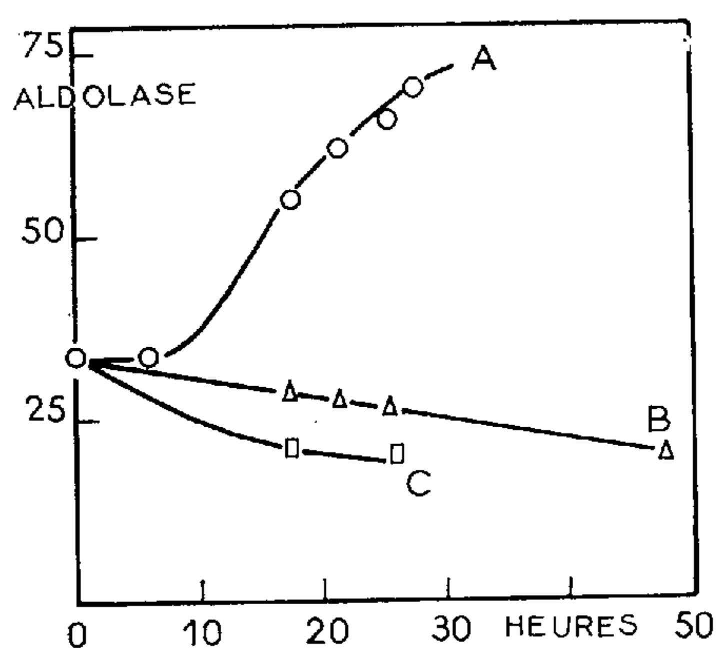


Fig. 1.

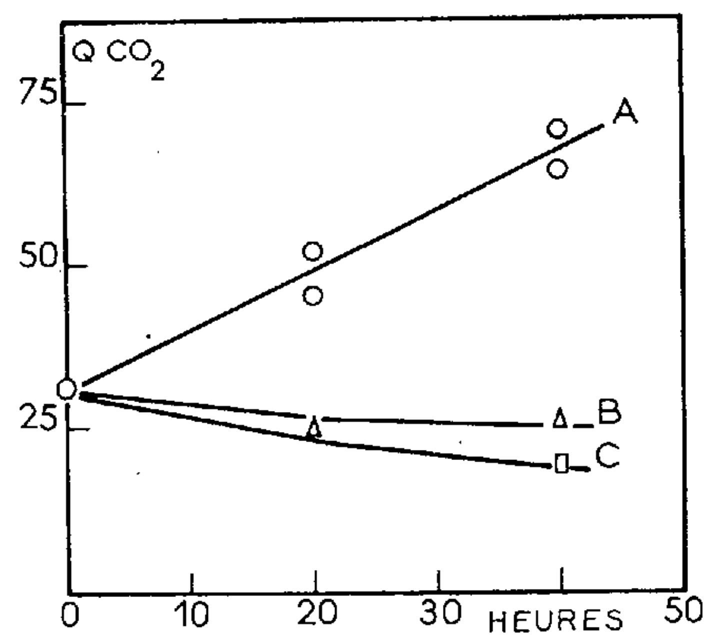


Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution en fonction du temps de l'activité aldolase de racines cultivées avec du glucose 10^{-1} M (A), 10^{-3} M (B) ou sans glucose (C). L'activité aldolase est représentée par la vitesse de réduction du DPN en millimicromoles par minute et pour 100 racines.

Fig. 2. — Évolution en fonction du temps de l'activité fermentaire de racines cultivées avec du glucose 10^{-1} M (A), 10^{-3} M (B) ou sans glucose (C). L'activité fermentaire est représentée par le nombre de mm^3 CO_2 dégagés en anaérobiose par heure et pour 100 racines.

cas présent. Nous avons essayé de calculer, dans l'ensemble des dégradations respiratoires, la proportion de molécules de glucose métabolisées en aérobiose selon la voie d'Embden-Meyerhof. Pour cela nous avons été amenés à faire deux hypothèses; la première est que les conditions de préculture ne modifient pas le fonctionnement des mécanismes respiratoires différents de la glycolyse; la seconde est que les vitesses de la glycolyse restent dans le même rapport en présence ou en absence d'oxygène quelles qu'aient été les conditions de préculture. Le calcul montre qu'après 40 h de culture, sur 100 mol de glucose métabolisées, 27 le sont par la voie d'Embden-Meyerhof dans le cas des racines cultivées sur glucose 10^{-1} M, 12 dans le cas des racines cultivées sur glucose 10^{-3} M. On constate par ailleurs, que le rapport (nombre de molécules de glucose métabolisées par heure, en anaérobiose/nombre de molécules de glucose

métabolisées par heure, en aérobiose) est de 0,6 lorsque les cultures ont été faites en présence de glucose 10^{-3} M tandis qu'il est de 1,3 dans le cas des cultures sur glucose 10^{-1} M. Seules les concentrations élevées de glucose permettent de mettre en évidence un effet Pasteur.

TABLEAU I.

Conditions de culture.		Respiration.		Fermentation.		
Concentration du glucose.	Temps. (h).	QO_2 : $\mu l O_2$ par heure pour 100 racines	QO_2 : $\mu l O_2$ par heure par mg azote protéique.	QCO_2 : $\mu l CO_2$ par heure pour 100 racines.	QCO_2 : $\mu l CO_2$ par heure par mg azote protéique.	μM alcool par heure pour 100 racines.
–	0	130	258	31	62	0,95
10^{-3} M (B)	20	124	236	25	48	0,79
10^{-1} M (A)	20	160	262	49	80	1,54
10^{-3} M (B)	40	140	255	26	47	–
10^{-1} M (A)	40	166	225	70	95	–

TABLEAU II.

Conditions de culture.	Nombre de micromoles de glucose métabolisées par heure pour 100 racines, calculé d'aprés l'activité aldolase = X.	QCO_2, en anaérobiose = Y.	$\frac{Y}{X}$ (%).
Temps 0 h	0,96	0,69	72
20 h Glucose 10^{-3} M (B)	0,78	0,56	72
20 h Glucose 10^{-1} M (A)	1,69	1,16	69
40 h Glucose 10^{-3} M (B)	0,65	0,58	89

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) C. DE GOURNAY-MARGERIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3103.
(2) C. MARGERIE et C. PÉAUD-LENOËL, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).
(3) R. K. BONNICHSEN et H. THEORELL, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 3, 1951, p. 58.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Poids moléculaire de la protéine X accompagnant l'hémoglobine de l'homme adulte dans ses préparations.* Note (*) de MM. **Yves Derrien** et **Jacques Reynaud**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La présente Note a pour objet de rapporter les premières données concernant la constante de sédimentation et le poids moléculaire des protéines endoglobulaires accompagnant l'hémoglobine humaine dans ses préparations purifiées ([1]), ([2]). Cette étude a porté sur le mélange de ces corps, isolé selon la technique antérieurement décrite ([2]) et dont il a été démontré que la protéine X_1 est le constituant très largement majoritaire. En sorte que les données établies par le présent travail peuvent être considérées, avec une bonne approximation, comme caractéristiques du seul type de molécule protéique désigné par X selon la dénomination primitive ([1]) du constituant X_1.

La constante de sédimentation de la protéine X exprimée en 10^{-13} s^{-1} est égale à $s_{w,20} = 3,15\,(1 - 0,325\,c_0)$, relation dans laquelle c_0 représente la concentration protéique en grammes pour 100 ml au temps 0 de la sédimentation. La valeur de cette constante se révèle être sensiblement inférieure à celle de l'hémoglobine déterminée dans les mêmes conditions : $s_{w,20} = 4,20\,(1 - 0,325\,c_0)$.

Le poids moléculaire de la protéine X a été déterminé par équilibre de sédimentation approché selon la technique d'Archibald ([3]). Sa valeur moyenne (20 déterminations) est égale à

$$M = \frac{RT}{1 - \bar{V}\rho}\,\omega^2 x_{m\ \text{ou}\ b}\,\frac{1}{c_{m\ \text{ou}\ b}}\,\frac{dc}{dx} = 25\,000 \pm 500.$$

Cette équation a été résolue en prenant pour valeur du volume spécifique partiel $\bar{V}$ de la protéine X : $0,747 \pm 0,003\ \text{ml.g}^{-1}$. Cette valeur, déterminée par picnométrie, se révèle être constante dans la marge des concentrations protéiques utilisées (de 0,5 à 4,0 g/100 ml).

Les concentrations protéiques au ménisque, c_m, et au bas de la cellule, c_b, ont été calculées par intégration des gradients de haut (de x_m à X_1) et de bas de cellule (de X_2 à x_b) de part et d'autre de la région plateau (de X_1 à X_2) d'après l'équation de Klainer et Kegeles ([4]) :

$$c_m\ \text{ou}\ c_b = c_0 \pm \frac{1}{x^2_{m\ \text{ou}\ b}} \int_{x_m\ \text{ou}\ X_2}^{X_1\ \text{ou}\ x_b} x^2 \left(\frac{dc}{dx}\right) dx$$

avec $dx = 0,005$ cm.

(*) Séance du 19 décembre 1960.
([1]) Y. Derrien, G. Laurent et M. Borgomano, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1538.
([2]) Y. Derrien, G. Laurent et J. Reynaud, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 971.
([3]) W. J. Archibald, *J. Phys. and Colloid Chem.*, 51, 1947, p. 1204.
([4]) S. M. Klainer et G. Kegeles, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 952.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Levure de boulangerie lyophilisée ou desséchée au contact de la bentonite : étude de la survie et de la conservation des systèmes fermentaire et respiratoire en fonction du temps.* Note de M. **Paul Brechot** et Mme **Madeleine Croson**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans un travail précédent [1] nous avons déterminé, aussitôt après dessiccation, le taux de survie ainsi que le taux de conservation des quotients fermentaire et respiratoire d'une levure de boulangerie lyophilisée ou desséchée.

Dans ce qui suit, sont présentés les résultats enregistrés en effectuant ces mêmes mesures au bout d'un temps variable de stockage. Les échantillons de levure sèche étaient gardés à la température ambiante du laboratoire sous atmosphère d'azote, dans des flacons en verre jaune, fermés par un bouchon de bakélite, paraffinés et placés à l'abri de la lumière.

Techniques. — Les techniques utilisées au cours de cette étude ont été les mêmes que celles indiquées antérieurement [1]. Seule la détermination de l'eau résiduelle a été modifiée selon la variante introduite par Guilbot [2], la dessiccation ayant lieu à 50° C dans le vide phosphorique.

Résultats. — Toutes ces mesures ont été consignées dans le tableau ci-dessous : l'influence de la durée du stockage a été suivie pendant deux ans pour la levure desséchée et cinq ans pour la levure lyophilisée. Toutes les préparations lyophilisées en présence de tampon phosphaté n'ont pas été soumises à ces contrôles en raison des faibles taux de survie observés à l'origine. Les échantillons lyophilisés en présence de *Mist. dessicans* [1] ou moût de bière, additionnés de thiourée ou de cystéine, n'ont pas été mentionnés, les taux de survie étaient défectueux, inférieurs ou égaux à 10 % de leur valeur initiale.

Conclusions. — 1° Le stockage conduit à une baisse constante des taux de survie et du taux de conservation des systèmes enzymatiques étudiés. Cette chute du taux de survie a déjà été signalée pour les bactéries [3], [4] et les levures [5].

2° Au bout de deux ans, la levure lyophilisée, d'une façon générale, conserve mieux son activité que la levure desséchée, ce qui pourrait s'expliquer par la présence des « protecteurs » utilisés au moment de la lyophilisation, qui servent ultérieurement de « conservateurs » [6]. On remarquera que *Mist. dessicans* est beaucoup plus efficace que le moût de bière et les différents réducteurs utilisés n'ont pas d'influence favorable, lorsque la durée du stockage dépasse deux ans.

3° La teneur en eau résiduelle semble être le facteur décisif conditionnant la survie de la levure sèche. Lorsque la teneur est comprise entre 2,5 et 4 %, les taux de survie sont relativement élevés et les taux de conservation des systèmes fermentaire et respiratoire satisfaisants.

		Taux de survie en % du taux initial.		Taux de conservation en % du taux initial.			
	Temps.	Bleu de méthylène.	Étalement sur gélose.	$Q^{N_2}_{CO_2}$.	$Q^{O_2}_{CO_2}$.	Q_{O_2}.	Humidité restante pour 100 de levure sèche.
Levure Springer desséchée.							
I. Sur bentonite..........	0	100	100	100	100	100	8,27
	3 mois	55	69	29	43	12	–
	1 an	27	36	13	21	0	–
	2 ans	5	5	0	0	0	8,10
II. Id. + vide 24 h sur P_2O_5.	0	100	100	100	100	100	4,78
	3 mois	85	99	47	47	36	–
	1 an	81	89	40	48	17	–
	2 ans	25	27	13	19	0	6,71
III. Id. + vide 6 jours sur P_2O_5...............	0	100	100	100	100	100	3,14
	3 mois	100	100	39	48	47	–
	1 an	86	85	46	55	40	–
	2 ans	67	80	28	35	31	4,0
Levure Springer lyophilisée.							
En présence de *Mist. dessicans*..................	0	100	–	100	100	100	–
	2 ans	89	–	61	76	50	–
	4 »	80	–	41	51	31	–
	5 »	74	–	42	46	32	2,5
Id. + acide ascorbique.....	0	100	–	100	100	100	–
	2 ans	80	–	73	84	35	–
	4 »	58	–	38	44	20	–
	5 »	40	–	14	21	0	3,4
Id. + glutathion...........	0	100	–	100	100	100	–
	2 ans	74	–	64	77	45	–
	4 »	61	–	20	37	0	–
	5 »	11	–	5	11	0	3,5
En présence de moût de bière..................	0	100	–	100	100	100	–
	2 ans	66	–	31	48	13	–
	4 »	65	–	20	33	0	–
	5 »	26	–	3	10	0	1,8
Id. + acide ascorbique.....	0	100	–	100	100	100	–
	2 ans	22	–	1	0	0	–
	4 »	24	–	1	0	0	–
	5 »	1	–	0	0	0	5,3
Id. + glutathion...........	0	100	–	100	100	100	–
	2 ans	92	–	51	–	–	–
	4 »	63	–	9	22	0	–
	5 »	38	–	8	19	0	4,3

Si cette teneur est supérieure à 4 % — cas de la levure desséchée sur bentonite (I et II) et de la levure lyophilisée en présence de moût de bière + acide ascorbique — ces différents taux subissent des diminutions considérables.

Greaves [7] a insisté sur le seuil optimal de teneur en eau résiduelle des bactéries desséchées; son hypothèse a été confirmée par des auteurs [8] qui ont montré que pour le B. C. G. lyophilisé ce seuil était compris entre 0,8 et 1,4 %.

4° Les taux de conservation des systèmes enzymatiques baissent plus vite que les taux de survie. Néanmoins, on doit remarquer que si les méthodes utilisées n'ont pu déceler l'activité enzymatique, il est peut-être possible que cette activité existe à l'état de traces, lorsque la survie n'est pas nulle.

5° Parmi les systèmes enzymatiques étudiés, c'est le système respiratoire qui est le premier détruit; alors que les cellules ont une survie et une activité fermentaire manifestes, l'absorption de l'oxygène a disparu; toutefois, comme ci-dessus, la même réserve doit être faite. Dans notre travail précédent [1], il avait déjà été noté que le système respiratoire résistait moins bien à la dessiccation que le système fermentaire.

(1) P. Brechot et Mme M. Croson, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 539.
(2) M.-A. Guilbot, *C. R. Acad. Agr.*, 35, 1949, p. 695.
(3) R. M. Fry et R. I. N. Greaves, *J. Hyg.*, 49, 1951, p. 226.
(4) Stamp, *J. Gen. Microb.*, 1, 1947, p. 259.
(5) B. Kirsop, *J. Inst. Brew.*, 61, 1955, p. 466.
(6) R. M. Fry, *Freezing andDrying*, 1951, p. 107, Institute of Biology, London.
(7) R. I. N. Greaves, *Recent Research in freezing and drying*, Edit. par A. S. Parkes et A. U. Smith, Blackwell Scientific Publications, 1960, Oxford, p. 203.
(8) J. Ungar, D. Farmer et P. W. Muggleton, *Brit. med. J.*, 1956, n° 2, p. 568.

(Laboratoire des Levures de l'Institut Pasteur.)

PHARMACOLOGIE. — *Etude par autoradiographie de la fixation du chrome* 51 *chez la Souris* in vivo. Note (*) de M. **Jacques Ingrand**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le chrome 51 est classiquement utilisé pour le marquage des cellules sanguines. Il présente cependant une affinité plus générale : injecté à la Souris sous forme de chromate de sodium il se fixe électivement sur les tissus hépatique, splénique et le tissu osseux en remaniement.

Suivant la forme chimique et la valence sous lesquelles il se trouve, le chrome manifeste *in vitro* vis-à-vis des constituants du sang, une affinité distincte : hexavalent, sous forme de chromate de sodium, il se fixe sur les hématies; trivalent, à l'état de chlorure chromique, il se combine aux protéines (1).

In vivo les distinctions apparaissent moins nettement. Ont été mises en évidence une fixation du chrome dans le foie après injection intraveineuse du chromate de sodium ou de chlorure chromique chez le Rat (2) et une localisation importante dans la moelle osseuse après administration intraveineuse de chlorure chromique chez le Rat et le Lapin (3).

Il nous a paru utile, dans le cadre des études pharmacologiques sur les radioéléments en vue de leur application au diagnostic et à la thérapeutique, de rechercher systématiquement par la méthode d'autoradiographie de coupes de l'animal entier (4), (5) quelle était la localisation du chrome 51

Technique. — Le chromate de sodium radioactif préparé au Commissariat à l'Énergie atomique présente une activité spécifique de 30 mC/g. Sa pureté radiochimique, notamment l'absence de chrome trivalent, est vérifiée par chromatographie (6).

Des souris mâles (souche R. A. P. Gif), âgées de trois semaines, pesant de 10 à 13 g au moment de l'injection, reçoivent dans la veine de la queue 50 μC de chrome 51. Elles sont tuées par immersion dans l'azote liquide.

Dans une première série d'expériences, un animal est sacrifié aux temps suivants : 1 et 30 mn, 4 et 23 h, 4, 6, 10, 15 et 20 jours, deux mois après administration du chrome 51.

Dans une seconde série, les Rongeurs, au nombre de trois, sont tués aux temps 30 mn, 4 et 15 jours.

Des coupes sagittales de 30 μ d'épaisseur passant par les différents organes de l'animal sont obtenues à l'aide d'un microtome à congélation. Elles sont desséchées au froid et appliquées à — 20° C sur un film radiographique qui permet de déceler la radioactivité.

Explication des figures.

Fig. 1. — Autoradiographie d'une coupe sagittale de Souris sacrifiée 15 jours après administration de $^{51}CrO_4Na_2$ (*r*, rate; *f*, foie; *s*, squelette).

Fig. 2. — Autoradiographie d'une coupe réalisée au niveau des vertèbres (souris sacrifiée 4 jours après administration de $^{51}CrO_4Na_2$).

Fig. 3. — Autoradiographie d'une coupe de la région tibiofémororotulienne (survie de 4 jours).

Fig. 4. — Autoradiographie d'une coupe du crâne passant par la suture occipitosphénoïdale et le point de contact entre basisphénoïde et présphénoïde (survie de 4 jours).

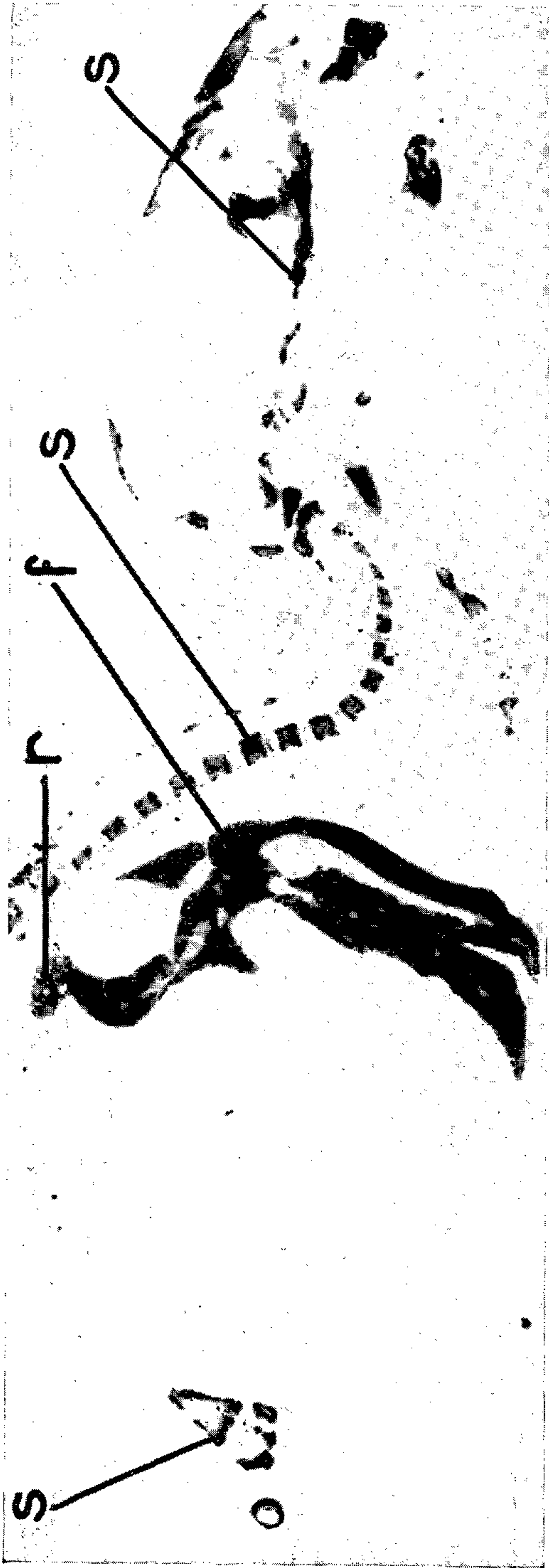


Fig. 1.


Fig. 3.


Fig. 4.


Fig. 2.

en fonction du temps après administration de chromate de sodium radioactif chez la Souris.

Résultats. — Les autoradiographies des Souris sacrifiées 30 mn, 4 et 15 jours après l'injection, résument l'évolution de la radioactivité dans l'organisme de la Souris.

A la 30e minute, nous observons une radioactivité notable dans le système cardiovasculaire, le foie, le rein, la paroi intestinale et l'urine contenue dans la vessie. Le noircissement du film au contact de cette dernière est important. Il l'est moins dans les temps ultérieurs.

Au 4e jour, le rein, la graisse brune interscapulaire, le foie, la rate et le squelette présentent une radioactivité appréciable.

Au 15e jour (*fig.* 1), la radioactivité ne subsiste plus que dans le foie, le squelette et la rate, qui est encore radioactive après deux mois.

Par ailleurs, l'étude détaillée des autoradiographies des parties osseuses montre que le chrome 51 se fixe préférentiellement en certains lieux : dans les vertèbres, au contact du disque intervertébral (*fig.* 2), dans les os longs, sous le cartilage de conjugaison et le périoste (*fig.* 3), dans les os du crâne, particulièrement au niveau de la suture occipitosphénoïdale et du point de contact entre basisphénoïde et présphénoïde (*fig.* 4).

Discussion. — La fixation splénique du chrome 51 est due vraisemblablement à la destruction des hématies marquées *in vivo* lors de l'injection intraveineuse du chromate de sodium radioactif [7].

Si la fixation dans le fémur et le tibia du Rat a déjà été rapportée [2], [3], sa localisation à l'intérieur de l'os n'a pas été précisée.

Les autoradiographies réalisées indiquent que le chrome 51 se retrouve au niveau du tissu osseux en remaniement chez les animaux dont la croissance n'est pas terminée au moment de l'injection.

Conclusion. — L'étude de la répartition du chrome 51 chez la Souris, après injection intraveineuse de chromate de sodium radioactif, réalisée par autoradiographie, a montré une localisation dans le foie, dans la rate, et, dans le squelette, au niveau des zones de remaniement osseux.

(1) S. J. GRAY et K. STERLING, *J. Clin. Invest.*, 29, 1950, p. 1604.
(2) W. J. VISEK, I. B. WHITNEY, U. S. G. KUHN et C. L. COMAR, *Proc. Soc. Exp. Biol. Méd.*, 84, 1953, p. 610.
(3) L. KRAINTZ et R. V. TALMAGE, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 81, 1952, p. 490.
(4) S. ULLBERG, *Acta Radiol.*, 1954, Suppl. 118.
(5) Y. COHEN et H. DELASSUE, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 300.
(6) Y. COHEN et J. INGRAND, *Rev. Hématol.*, 15, nos 2-3, 1960, p. 217.
(7) D. A. SUTHERLAND et M. S. MC GALL, *Blood*, 10, no 6, 1955, p. 646.

(Service des Radioéléments, Centre d'Études nucléaires, Saclay.)

MICROBIOLOGIE. — *Augmentation de l'activité DPNH-oxydasique au cours de la sporulation de* Bacillus subtilis. Note (*) de MM. **Jekisiel Szulmajster** et **Pierre Schaeffer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'analyse du mécanisme de la sporulation doit comporter des études génétiques, physiologiques et biochimiques. L'analyse génétique de la sporogenèse, chez la souche Marburg de *B. subtilis*, est rendue possible par l'isolement de mutants asporogènes (Sp^-), spontanés et induits, et par la restauration, par transformation, de la fonction perdue par ces mutants ([1]), ([2]). L'analyse biochimique doit comparer, tant au cours de la croissance qu'après son arrêt, les activités enzymatiques présentes dans la souche sauvage sporogène (Sp^+) et les mutants Sp^- qui en dérivent. De plus, si une différence est notée entre ces deux types de souches, il faut encore, pour qu'elle puisse être mise en rapport avec la sporulation, qu'elle soit abolie lorsque la sporogenèse est, par transformation, rétablie chez les souches Sp^-.

Nous décrirons ici les premiers résultats d'une telle analyse, portant sur cinq souches Sp^-. Une étude génétique sommaire de trois d'entre elles (Sp_1^-, Sp_3^- et Sp_4^-) a établi qu'elles sont génétiquement distinctes ([2]); l'analyse génétique des deux autres ($Sp_{31°}^-$ et Sp_{As}^-) est en cours.

Des expériences dites de syntrophie ont d'abord été réalisées, avec les trois premières souches. Elles consistaient à rechercher s'il était possible de les faire sporuler, soit en faisant des cultures mixtes, soit en fournissant à chacune d'elles l'un quelconque des produits suivants : exsudat de germination de spores sauvages ([3]), milieu dans lequel la souche sauvage a sporulé, et extraits de bactéries Sp^+ en cours de sporulation. Tous ces essais se sont soldés par des échecs.

Diverses mesures d'activités enzymatiques furent alors faites sur des extraits de bactéries prélevées 5 h après la fin de leur croissance exponentielle dans un milieu complexe aéré (temps t_5; dans nos conditions de culture, les spores thermorésistantes apparaissent au temps $t_{5,5}$, et représentent la majorité de la population au temps $t_{6,25}$). Les bactéries étaient lysées par le lysozyme, les lysats bruts centrifugés (25 mn à 20 000 g) et les surnageants dialysés. Sur de tels extraits, les enzymes suivantes ont été dosées, tant chez les mutants Sp^- que chez la souche sauvage : L-alanine et acide L-glutamique-déshydrogénases, alanine-racémase, glutamique-aspartique-transaminase, pyrophosphatase et DPNH-oxydase ([4]). Ce n'est qu'avec cette dernière enzyme, que des niveaux d'activité différents furent observés chez la souche Sp^+ et les souches Sp^-. Dans l'étude ultérieure de cette enzyme, la préparation des extraits fut ainsi modifiée : lysats bruts centrifugés 10 mn à 10 000 g, surnageants recentrifugés 60 mn à 100 000 g,

particules sédimentées resuspendues en tampon phosphate. L'activité de la DPNH-oxydase a été mesurée tant sur ces particules que sur leur surnageant dialysé; l'activité des surnageants (2 à 5 % de celle des particules) restant constante dans les prélèvements successifs, n'est pas représentée sur la figure 1; celle-ci montre l'évolution de l'activité d'une DPNH-oxydase particulaire, au cours de la croissance et après son arrêt, chez des souches Sp^+ et Sp^-. On voit qu'elle n'augmente que chez les souches Sp^+, et que chez une souche Sp^-, la restauration par transfor-

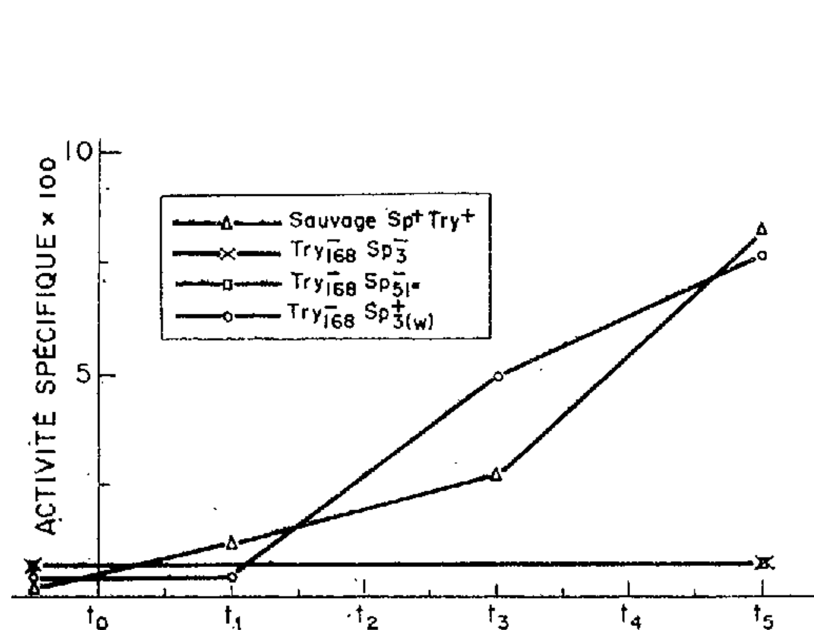


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Activité de la DPNH-oxydase particulaire de souches Sp^+ et Sp^- au cours de la sporulation.

Le mélange réactionnel contient : tampon phosphate, pH 7,4, 250 μ moles; DPNH, 0,3 μ moles; enzyme : 30-50 μ g de protéines; volume final, 2,5 ml. L'oxydation du DPNH est suivie au spectrophotomètre, à 340 m μ, en utilisant un témoin sans enzyme. L'activité spécifique est exprimée en micromoles de DPNH oxydé par milligramme de protéine par minute. Les temps, en heures, sont comptés à partir de la fin de la croissance exponentielle.

Try^-_{168} $Sp^+_{3(w)}$: souche auxotrophe (tryptophane) et sporogène, obtenue en transformant, pour le caractère Sp^+, le double mutant Try^-_{168} Sp^-_3 par l'ADN du type sauvage (w).

Fig. 2. — Activité spécifique relative de la DPNH-oxydase, au temps t_5, chez différentes souches Sp^+ et Sp^-.

mation de la sporogenèse fait réapparaître en même temps l'augmentation de la DPNH-oxydase après la croissance. La corrélation entre sporulation et augmentation de l'activité d'une DPNH-oxydase particulaire, illustrée par la figure 1, est confirmée par l'étude des autres souches (*fig.* 2) et aussi par le fait suivant : l'addition de glucose ou de glycérol, qui inhibe la sporulation, supprime également cette augmentation. Il a été vérifié que le produit de la réaction est bien le DPN : on retrouve en effet quantitativement le DPNH initial après action de l'alcool-déshydrogénase en présence d'éthanol ([5]). Enfin des mesures, effectuées sur des mélanges d'extraits provenant de souches Sp^+ et Sp^-, ont permis d'exclure l'hypothèse d'après laquelle un inhibiteur de la DPNH-oxydase serait présent dans les extraits des souches Sp^-.

En conclusion, il se développe, chez les souches Sp+ en cours de sporulation, un système DPNH-oxydasique particulaire, dont l'activité spécifique, une demi-heure avant l'apparition des spores thermorésistantes, est 10 à 30 fois supérieure à celle observée pendant la croissance. Chez les souches Sp− étudiées, cette activité se maintient, pendant le même temps, au niveau très bas existant pendant la croissance.

Cette conclusion appelle quelques remarques. Trois au moins des souches Sp− étudiées étant génétiquement distinctes, on aurait pu s'attendre à les trouver bloquées dans des fonctions différentes. Or, on les trouve à première vue bloquées dans une même fonction. Mais la DPNH-oxydase étant un système polyenzymatique, il est possible que les différents mutants Sp− soient bloqués à des étapes différentes de la chaîne de transport d'électrons. Il est possible également qu'il s'agisse d'altérations des fonctions nécessaires à la synthèse de la DPNH-oxydase. Il semble enfin que, ce système se développant outre mesure au cours de la sporulation, la teneur en DPNH des bactéries doive être alors très réduite, et qu'avec elle doive diminuer la vitesse des réactions liées au DPNH. Il est possible que les réactions concourant à la formation des spores aient en commun de ne pas requérir de DPNH. Par contre, les réactions impliquées dans la sporogenèse doivent requérir de l'énergie; celle-ci serait fournie par les phosphorylations liées à l'oxydation du DPNH (6). Certaines observations (7), (8) s'expliquent aisément à la lumière des faits présentés.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) P. Schaeffer, H. Ionesco et F. Jacob, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 577.

(2) P. Schaeffer et H. Ionesco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3125.

(3) J. F. Powell et R. E. Strange, *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 205.

(4) *Abréviations* : DPNH : diphosphopyridine nucléotide réduit; ADN : acide désoxyribonucléique.

(5) E. Racker, *J. Biol. Chem.*, 184, 1950, p. 313.

(6) A. L. Lehninger et S. W. Smith, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 415.

(7) R. Tinelli, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 364.

(8) W. A. Hardwick et J. W. Foster, *J. Gén. Physiol.*, 35, 1952, p. 907.

(*Service de Biochimie, Institut de Biologie physicochimique, Paris et Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Le mécanisme des effets de l'eau lourde sur le développement du poliovirus* [1]. Note (*) de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'eau lourde, qui déplace les températures critiques des différentes phases du cycle viral en fonction du génotype, intervient dans un processus qui doit se produire en sens inverse à la phase précoce et à la phase tardive du cycle.

L'eau lourde modifie la vitesse du développement [2] du poliovirus et le rendement en virions [3]. Ces effets dépendent du jeu de quatre facteurs : la concentration en D_2O, le moment où celle-ci est mise en œuvre, la température et le génotype viral [4]. L'eau lourde provoque un retard d'autant plus marqué que la température est plus basse et que le *rt* [5] de la souche est plus élevé, c'est-à-dire que le développement de celle-c est moins sensible aux températures hautes.

Aussi bien aux températures supérieures qu'inférieures à l'optimum, l'eau lourde diminue la température apparente, autrement dit déplace l'optimum vers les températures plus élevées. Il convient de rappeler qu'aux températures infra-optimales c'est une phase précoce du cycle viral qui est sensible à l'eau lourde, de même qu'à la température, alors qu'aux températures supra-optimales c'est, au contraire, une phase tardive.

Toute interprétation de ces phénomènes doit tenir compte de deux données essentielles: 1° La sensibilité du développement viral à la température et à l'eau lourde peut être modifiée par des mutations; 2° Si, par suite d'une mutation ou d'un groupe de mutations, la thermorésistance augmente, la psychrosensibilité augmente également et *vice versa :* une même mutation affecte donc à la fois la sensibilité thermique du processus initial et du processus terminal, et c'est ainsi toute la courbe du développement en fonction de la température qui est déplacée [6].

On peut admettre que l'eau lourde change la vitesse ou l'équilibre de deux processus dont l'un, défavorisé par les températures basses, se situe au début, et dont l'autre, contrarié par les températures hautes, prend place à la fin du cycle viral. En tant qu'elle déplace les températures critiques des différentes phases du cycle en fonction du génotype, l'eau lourde semble donc intervenir dans un processus du cycle viral qui doit se produire en sens inverse à la phase précoce et à la phase tardive respectivement. Parmi les phases du cycle répondant à ces caractères chronologiques, on connaît d'une part l'encapsidation et la décapsidation [7], d'autre part la condensation et le déroulement de l'acide nucléique.

L'effet immédiat de l'eau lourde provient évidemment ici comme ailleurs, du remplacement des protons par des deutérons. La possibilité de l'échange et sa vitesse dépendent on le sait de la nature des groupes

en jeu et de leurs liaisons. C'est probablement au niveau des liaisons hydrogène que la substitution peut jouer un rôle particulièrement critique. Ces liaisons interviennent dans le repliement des chaînes peptidiques ainsi que, vraisemblablement, dans la polymérisation des molécules protéiniques. Or, la formation de la capside suppose aussi bien un certain degré de repliement secondaire qu'une polymérisation. Un repliement d'une protéine associée à l'acide nucléique pourrait intervenir aussi dans la condensation du matériel génétique. On est ainsi conduit à supposer que les deux processus mis en cause, le précoce et le tardif, pourraient impliquer une même structure et correspondre par exemple à la polymérisation — dépolymérisation des capsomères ou à la condensation — déroulement de l'acide nucléique.

Les effets de la température et, par conséquent, de l'eau lourde pouvant être affectés par des mutations géniques, les réactions en cause doivent être liées à un petit nombre de groupes. On peut admettre aujourd'hui qu'une mutation consiste en la substitution dans l'acide nucléique d'une paire de bases et se traduit au niveau des protéines par une substitution d'acide aminé. Il semble peu vraisemblable que la substitution d'une seule paire de nucléotides puisse perturber beaucoup la réaction à l'eau lourde du processus d'élaboration de l'ARN. En revanche, la substitution d'un acide aminé est apte à modifier profondément les conditions de formation d'une structure tertiaire et la polymérisation. Nous suggérons donc que les effets de l'eau lourde et de la température s'exercent à ce niveau. Cette conclusion, pour hypothétique qu'elle puisse paraître, est en accord avec d'autres données : les changements d'optimum thermique qui sont gouvernés par des mutations sont accompagnés de variations des caractères antigéniques des virions (8) et de leurs propriétés d'élution-adsorption (9), donc d'un remaniement d'une protéine.

Si l'on comprend ainsi comment l'eau lourde peut favoriser ou défavoriser telle ou telle phase du cycle, on s'étonnera cependant que le processus en jeu soit sensible à des variations de quelques degrés. Un modèle est fourni par la réaction repliement au hasard $\rightleftharpoons \alpha$-hélice du poly-$\gamma$-benzoyl-L-glutamate, qui se localise dans une zone étroite de températures « biologiques », entre 25 et 40° (10) et dont la température de transition est diminuée de 11° dans l'eau lourde (11). Ce phénomène n'est pas en cause ici. Quel que soit le substrat phénotypique des effets de l'eau lourde, le cycle viral ne peut s'accomplir qu'à une température autorisant les deux processus impliqués, le précoce aussi bien que le tardif. L'explication proposée permet de rendre compte à la fois : 1° du fait en apparence paradoxal qu'une même mutation modifie simultanément la sensibilité thermique de deux processus séparés dans le temps et de signe opposé; 2° du fait que la température critique des deux processus est également modifiée lorsque des protons sont remplacés par des deutérons.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) Nous entendons ici par « développement » l'ensemble des phénomènes qui se déroulent entre l'infection de la cellule hôte et la formation des particules infectieuses ou virions. Ce qui a été déterminé en fait dans nos expériences, c'est la cinétique de la formation des virions.

(3) R. I. CARP, D. KRITCHEVSKY et H. KOPROWSKI, *Virology*, 12, 1960, p. 125-127.

(4) A. LWOFF et M. LWOFF, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3131.

(5) Le sigle *rt* correspond à la valeur de la température supérieure à l'optimum à laquelle le rendement est diminué de 90 %.

(6) A. LWOFF et M. LWOFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 173-203; N. GROMAN, A. LWOFF et M. LWOFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 351-359.

(7) La capside est la coque ou enveloppe virale, les capsomères les sous-unités qui la constituent. L'encapsidation correspond à l'organisation des capsomères en capside autour de l'ARN, la décapsidation à la libération du matériel génétique viral (*voir* A. LWOFF, T. F. ANDERSON et F. JACOB, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 281-289).

(8) S. GARD, *Bull. Org. mond. Santé*, Genève, 22, 1960, p. 235-242; H. KOPROWSKI, T. W. NORTON, E. WECKER et S. GARD, *Bull. Org. mond. Santé*, Genève, 22, 1960, p. 243-253.

(9) H. L. HOLDES, H. D. ZEPP et E. A. AINBENDER, *Virology*, 11, 1960, p. 306-308, et in *Second International Conference on Live Poliovirus Vaccines*, Pan American Health Organization, Washington, 1960, p. 41-43.

(10) P. DOTY et Y. T. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 498-500.

(11) M. CALVIN, J. HERMANS et H. A. SCHERAGA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5048-5050.

IMMUNOLOGIE. — *Sur la présence, dans les γ-globulines d'origine humaine, de principes capables de neutraliser certaines propriétés enzymatiques des toxines staphylococciques.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Claude Quinchon** et **Claude Chirol**, présentée par M. Gaston Ramon.

Les γ-globulines étant maintenant couramment utilisées dans la thérapeutique de nombreuses infections, il nous a semblé intéressant d'étudier certaines de leurs propriétés inconnues ou encore mal connues.

Nous avons examiné l'influence des γ-globulines humaines, d'origine placentaire, sur le pouvoir enzymatique des filtrats de culture du staphylocoque.

On sait, en effet, que les filtrats de culture de ce germe renferment des enzymes actives vis-à-vis des lipides, des ovolipides et de la caséine [1], enzymes qui peuvent être neutralisées, dans une certaine mesure, par les sérums sanguins humains et animaux [2].

Nous avons procédé de la façon suivante : Chaque toxine était additionnée, à parties égales, soit de γ-globuline, soit d'eau physiologique.

Après 5 mn de contact, 1/20 ml de chacun des mélanges, pur ou dilué au 1/3, 1/10, 1/30, 1/50, 1/100, 1/300 et 1/500, était placé dans des cupules pratiquées à l'emporte-pièce dans de la gélose coulée en boîte de Pétri, gélose additionnée, soit d'ovolipide (jaune d'œuf), soit de lipides (huile de maïs, tripalmitine, tristéarine, tributyrine, trioléine) [3].

Si, par exemple, l'un des mélanges dilué au 1/10 donne une réaction positive — apparition d'un halo d'éclaircissement ou d'une zone de précipitation, selon la substance incorporée à la gélose — nous dirons qu'il a une activité d'au moins 10 unités vis-à-vis de cette substance.

N° de la toxine.	Activité du mélange (en unités) vis-à-vis du jaune d'œuf.	de l'huile de maïs.	de la tripalmitine.	de la tristéarine.	de la tributyrine.	de la trioléine.
3019 + Eau physiol....	+100 —300	+3 —10	+100 —300	+10 —30	+30 —50	+10 —30
3019 + γ-globuline.....	+ 10 — 30	—1	—1	—1	+30 —50	+ 3 —10
3020 + Eau physiol....	+100 —300	—1	—1	—1	+10 —30	+10 —30
3020 + γ-globuline.....	+ 1 — 3	—1	—1	—1	+10 —30	+ 3 —10
3024 + Eau physiol....	+ 50 —100	+1 — 3	+ 10 — 30	+10 —30	+30 —50	+10 —30
3024 + γ-globuline.....	—1	+1 — 3	—1	—1	+10 —30	—1
3025 + Eau physiol....	+ 10 — 30	+1 — 3	+ 10 — 30	+ 3 —10	+ 3 —10	+10 —30
3025 + γ-globuline.....	—1	—1	—1	—1	+ 3 —10	—1
3026 + Eau physiol....	+ 30 — 50	+3 —10	+ 3 — 10	+ 3 —10	+10 —30	+ 3 —10
3026 + γ-globuline.....	—1	—1	—1	—1	+10 —30	—1
3027 + Eau physiol....	+ 10 — 30	+1 — 3	+ 10 — 30	+ 3 —10	+ 3 —10	+ 3 —10
3027 + γ-globuline.....	—1	—1	—1	—1	+ 3 —10	—1
3028 + Eau physiol....	+ 30 — 50	+3 —10	+ 3 — 10	+ 3 —10	+ 3 —10	+ 3 —10
3028 + γ-globuline.....	—1	+1 — 3	+ 3 — 10	—1	+ 3 —10	—1

Nos recherches ont porté sur 40 toxines staphylococciques obtenues avec des souches d'origine diverse.

Le tableau ci-contre indique certains des résultats obtenus.

De l'ensemble de ces résultats, dont nous avons rapporté quelques exemples, il ressort que les γ-globulines humaines d'origine placentaire renferment des anti-enzymes capables d'annihiler *extemporanément* l'activité qu'exerce la toxine staphylococcique vis-à-vis des ovolipides et de certains lipides (huile de maïs, tripalmitine, tristéarine, trioléine), alors qu'elles n'ont — pour une raison que nous ignorons présentement — qu'une action empêchante très faible ou nulle sur l'activité d'un autre lipide, la tributyrine. Après 48 h de contact, au frigorifique, entre les toxines et les γ-globulines, les résultats sont sensiblement comparables.

Pour expliquer cette action, sur les propriétés enzymatiques des toxines staphylococciques, on pourrait penser à une destruction ou à une captation des enzymes du staphylocoque par les γ-globulines. Il nous semble qu'il faille plutôt l'attribuer aux anticorps doués de propriétés anti-enzymatiques dont nous avons montré la présence [4] dans les sérums sanguins humains et animaux et qu'on retrouve concentrés dans les γ-globulines [5].

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 496.

(2) R. Richou, Cl. Quinchon et Mme R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 505.

(3) On trouvera, dans les deux Mémoires précédemment cités, tous les détails sur la technique utilisée.

(4) R. Richou, Cl. Quinchon et Mme R. Richou, *loc. cit.*

(5) Divers essais nous ont permis de constater que les γ-globulines annihilent, dans une certaine mesure, les propriétés toxiques de diverses toxines microbiennes et le pouvoir antigène des anatoxines, faits que nous cherchons à préciser.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

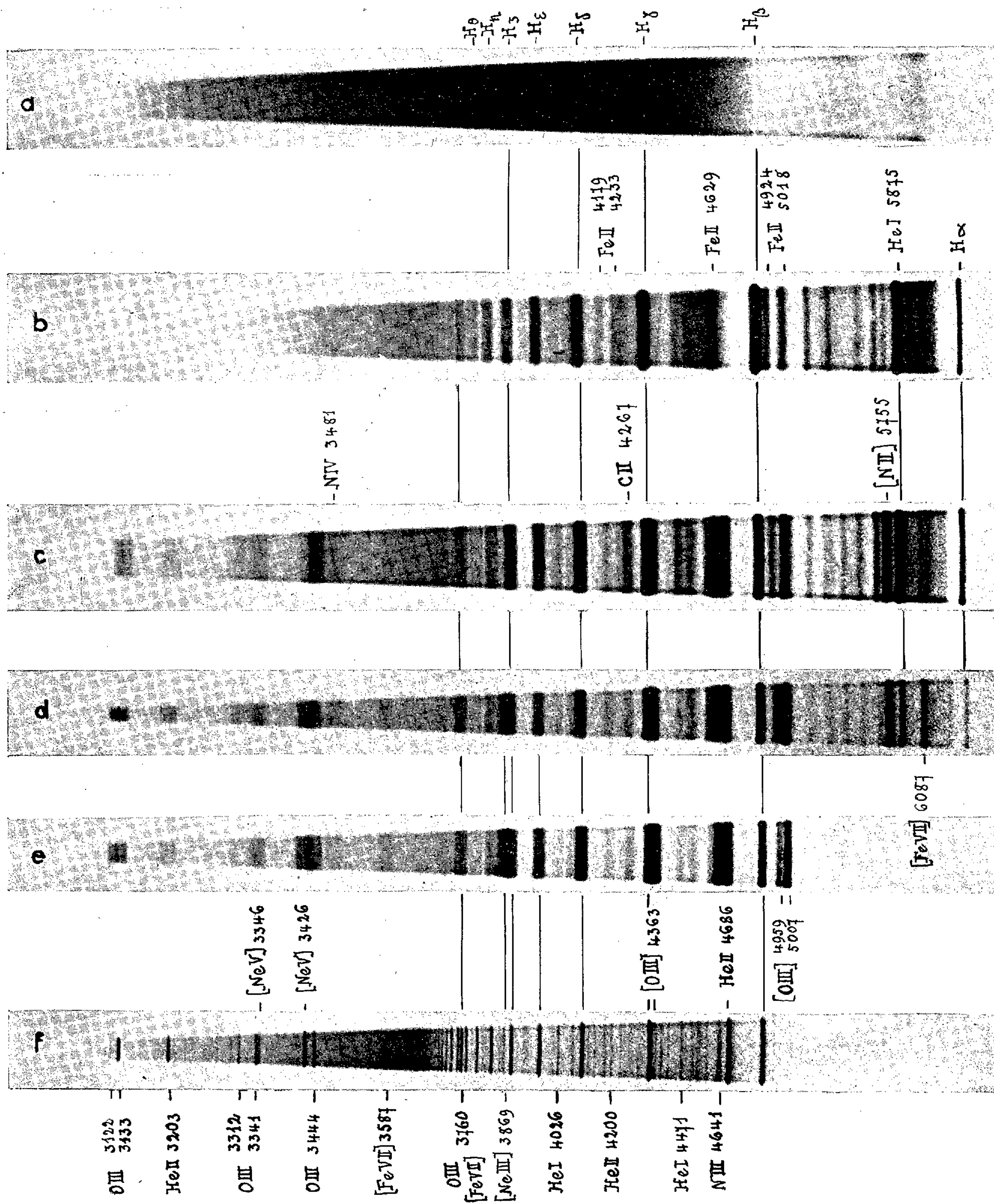
ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 7 novembre 1960.)

Note présentée le 31 octobre 1960, de M. *Jean Dufay*, Mlle *Marie Bloch* et M. *Daniel Chalonge*, Le spectre de *Nova Herculis* 1960 de 3100 à 5100 Å :

La figure hors texte qui suit la page 1970, doit être remplacée par la figure ci-contre.




a
b
c
d
e
f
Hβ
Hγ
Hδ
Hε
Hα
Fe II 4119 4233
Fe II 4629
Fe II 4924 5018
He I 5875
N IV 3481
C II 4267
[N II] 5755
[Fe VII] 6087
[Ne V] 3346
[Ne V] 3426
[O III] 4363
He II 4686
[O III] 4959 5007
O III 3122 3133
He II 3203
O III 3312 3341
O III 3444
[Fe VII] 3587
O III 3760
[Fe VII]
[Ne III] 3869
He I 4026
He II 4200
He I 4471
N III 4641

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 JANVIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **UMBERTO D'ANCONA** adresse en hommage à l'Académie la seconde édition de son Ouvrage : *Trattato di zoologia.*

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Michael Faraday and the evolution of the concept of the electric and magnetic field*, by L. PEARCE WILLIAMS.

2° Instituto politecnico nacional (Mexico). *Libro homenaje al Dr. Eduardo Caballero y Caballero. Jubileo* 1930-1960.

3° Académie des sciences de Lettonie. *Fundamental'naja biblioteka Akademii nauk Latviïskoï S. S. R. Spravotchnik* (*Bibliothèque fondamentale de l'Académie des sciences de Lettonie. Informations*).

4° *Constitutional science.* Part II. *Cause and therapy of gastroentric chronic diseases, such as gastric ulcer, autointoxication, etc.*, by YOSHIO OKAHARA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une généralisation de la théorie de Hartogs.* Note (*) de M. **Martin Zerner**, présentée par M. Jean Leray.

Définition 1. — Soient X un espace localement compact dénombrable à l'infini, ρ une fonction continue strictement positive, inférieure à 1 et tendant vers zéro à l'infini sur X, M_p l'espace des fonctions continues sur X, dont le produit par ρ^p soit borné, muni de la norme

$$\|f\|_p = \sup_{x\in X}[\rho^p(x)\,|f(x)|],$$

enfin E un espace vectoriel de fonctions continues sur X possédant les deux propriétés suivantes :

(H 1) Pour tout p, E est contenu dans M_p.

(H 2) Pour tous p, q tels que $p < q$ la boule unité de l'adhérence E_p de E dans M_p est relativement compacte dans E_q et $E_q \cap M_p \subset E''_p$.

Nous appellerons $\overline{E}$ la réunion des E_p munie de la topologie la plus fine d'espace localement convexe qui rende les injections des E_p dans $\overline{E}$ continues. $\overline{E}$ muni de cette structure sera appelé un *espace de Hartogs de première espèce.*

Exemple. — On peut prendre pour X l'ensemble des entiers positifs, $\rho(n) = e^{-n}$, E l'ensemble de toutes les suites qui décroissent plus vite que toute progression géométrique.

Ordre d'un élément de $\overline{E}$. — Ce sera par définition la limite supérieure des nombres p tels que cet élément fasse partie de E_p. Si donc on a une application f d'un ensemble quelconque A dans $\overline{E}$, il lui sera associée à une fonction à valeurs réelles sur A, que nous noterons p et qui à tout $a \in A$ fait correspondre l'ordre de $f(a)$.

Rappelons qu'une application F d'un ouvert Δ de l'espace vectoriel complexe à l dimensions $\mathbf{C}l$ dans un espace vectoriel localement convexe séparé E est dite holomorphe lorsque pour toute forme linéaire continue e' sur E la fonction à valeurs complexes $\langle e', f\rangle$ est holomorphe [1]. Si f est une fonction holomorphe dans un espace de Hartogs de première espèce $\overline{E}$, nous lui associerons la fonction à valeurs réelles p^* définie de la façon suivante :

$p^*(z)$ est la limite inférieure des nombres p tels que z possède un voisinage (pouvant dépendre de p) sur lequel f soit une fonction holomorphe à valeurs dans l'espace de Banach E_p.

Avec ces notations on a le :

THÉORÈME. — *Soit f une fonction à valeurs dans un espace de Hartogs de première espèce* $\overline{E}$ *continue sur l'ensemble* $\overline{D}$ *des* $(z_1, \ldots, z_l)$ *tels que pour tout* $j\ |z_j| \leq 1$ *et holomorphe sur l'intérieur* D *de cet ensemble. Alors, pour tout* $(z_1, \ldots, z_l) \in D$:

$$p^*(z_1, \ldots, z_l) \leq \int \cdots \int p(e^{i\theta_1}, \ldots, e^{i\theta_l})\, P(z_1, \theta_1)\, d\theta_1 \ldots P(z_l, \theta_l)\, d\theta_l,$$

où P *désigne le noyau de Poisson.*

De plus $p = p^*$ *en dehors d'un ensemble polaire.*

Pour vérifier que ce théorème exprime les résultats essentiels de la théorie originale de Hartogs, il faut se reporter à l'exemple que nous avons donné plus haut et y faire l'isomorphisme qui à la suite $\{a_k\}$ fait correspondre la fonction holomorphe au voisinage de O donnée par la série $\sum a_k z^k$. L'espace des fonctions holomorphes au voisinage de l'origine correspond ainsi à $\overline{E}$ et celui des fonctions entières à E.

Nous généraliserons cette situation par la :

Définition 2. — Un espace vectoriel topologique F sera dit *espace de Hartogs de deuxième espèce* s'il existe une famille d'applications linéaires u_j de F dans des espaces de Hartogs de première espèce $\overline{E}_j$ telles que F soit muni de la topologie la moins fine qui rende ces applications continues.

Exemples. — L'espace $\mathcal{D}'$ des distributions sur $\mathbf{R}^m$ est muni d'une structure d'espace de Hartogs de deuxième espèce grâce aux applications : produit par une fonction indéfiniment différentiable à support compact suivi de la transformation de Fourier. Il en est de même de l'espace des distributions sur une variété différentiable car il suffit de prendre les fonctions dont le support est contenu dans le domaine d'un système de coordonnées.

L'espace des distributions tempérées peut lui aussi être muni d'une structure d'espace de Hartogs.

Enfin il en est de même de l'espace des fonctions indéfiniment différentiables d'une variable réelle qui satisfont sur tout intervalle fini à une majoration de la forme

$$|\varphi^{(k)}(t)| \leq A k^{\alpha k}$$

(où A et α sont des constantes dépendant de φ et de l'intervalle).

En gros la notion d'espace de Hartogs de première espèce a servi à établir le théorème ci-dessus et celle d'espace de Hartogs de deuxième espèce servira à l'appliquer. Ces applications seront explicitées dans une prochaine publication.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) C'est en général la plus commode des définitions dont l'équivalence est démontrée (de façon relativement élémentaire) dans le début de l'article de A. GROTHENDIECK, *J. reine angew. Math.*, 192, 1953, p. 35 à 64.

(7, *allée du Commerce, Fresnes, Seine.*)

MATHÉMATIQUE APPLIQUÉE. — *Une représentation algébrique de la structure des phrases dans diverses langues naturelles.* Note (*) de M. **Yves Lecerf**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit d'abord certaines lois algébriques de composition entre des éléments tout à fait quelconques. Rien n'interdit de donner provisoirement à ces éléments les appellations de mots, syntagmes, etc. et, à la structure algébrique résultante, celle de G-syntaxe. On passe ensuite au cas des langues naturelles, et l'on montre comment certaines contradictions apparentes, à propos desquelles s'affrontent diverses doctrines linguistiques, sont levées si l'on admet que l'assemblage de ces êtres que les grammairiens appellent mots en ces chaînes qu'ils appellent syntagmes, puis de ces syntagmes en syntagmes plus longs et finalement en phrases, se fait dans un cadre de G-syntaxe.

1. Définition des G-syntaxes. — *a. Construction de syntagmes à partir d'un lexique.* — Étant donné un ensemble L, ou lexique, d'éléments m_j, ou mots, on se propose de l'utiliser pour construire des éléments s_k, ou syntagmes, d'un autre ensemble S qui pourra éventuellement être infini. Le procédé de construction étant fixé, on conviendra que S est l'ensemble des syntagmes s_k que ce procédé permettrait d'obtenir en agissant suffisamment longtemps. Mais à tel ou tel instant, il se peut que tous les s_k ne soient pas encore construits. On différenciera les syntagmes déjà construits en les écrivant entre deux crochets : $[s_k]$. Dans la suite, et en l'absence d'autre indication, toute expression entre crochets représentera un syntagme déjà construit au moment considéré.

b. Procédés de construction mettant en jeu une famille d'opérateurs.—Dans de tels procédés, on définit une famille F d'opérateurs (op_i) et on les utilise comme suit : 1° le résultat, s'il existe, et il n'existe pas nécessairement pour tous les couples, de l'application, à un $[s_k]$ quelconque, d'un (op_i), est encore un élément de S. On se trouve ainsi avoir construit un syntagme, et on le note entre crochets : $[[s_k].(op_i)]$; 2° un tel procédé ne peut démarrer que si l'on a un stock initial de syntagmes. Aussi, on décide d'intégrer initialement à S tous les mots du lexique. En tant que syntagmes déjà construits, ces mots s'écrivent $[m_j]$; 3° deux syntagmes seront déclarés différents s'ils ne résultent pas de l'application des mêmes opérateurs dans le même ordre au même $[m_j]$. La famille F d'opérateurs peut être une fonction F (t) de l'état t d'avancement de la construction des s_k.

c. Cas particulier : G-*syntaxe sur un lexique* L. — Par définition, le procédé de construction décrit en 1 (*b*) ci-dessus sera appelé G-syntaxe s'il permet en outre d'associer de façon unique à tout $[s_j]$ déjà construit, un opérateur $([s_j])$ à droite et un opérateur $([s_j])$ à gauche, l'ensemble de ces opérateurs constituant la famille F (t). Deux opérateurs seront déclarés différents s'ils sont associés à des $[s_j]$ différents, ou s'ils sont l'un « à droite »

et l'autre « à gauche ». L'expression $([s_j])$ sans point d'opération est appelée « opérateur neutre associé à $[s_j]$ »

opération à droite : $[s_k].([s_j]) \rightarrow [\,[s_k]\,.([s_j])]$
opération à gauche : $([s_j]).[s_k] \rightarrow [([s_j]).\,[s_k]\,]$

d. Exemples de syntagmes :

[(([the]).[man]]).[[hit].(([the]).[ball]])]]
[([un]).[(([très]).[gros]]).[chien]]]

2. Rappel : séquences canoniques de signes d'ouverture, signes de fermeture et signes non orientés. — Dans ces séquences, on peut, à chaque signe non orienté, faire correspondre de façon biunivoque deux signes orientés en regard et dont on dit qu'ils délimitent un « domaine », de telle façon que la relation : « X est inclus dans le domaine de Y » soit, pour les signes non orientés, une relation d'ordre associable à une arborescence ([1]). Cet ordre, qu'on appelle ordre vertical, (noté $\vee$, $\wedge$, $\veebar$, $\barwedge$) n'est pas quelconque, mais lié à l'ordre linéaire (noté $>$, $<$, $\geqq$, $\leqq$) de la séquence : si A, B et C sont tels que A non $\barwedge$ B $\vee$ C, alors, on n'a ni $B < A < C$, ni $C < A < B$. D'où certaines propriétés géométriques de l'arborescence associée (absence de croisements pour certaines lignes) ([2]).

3. Graphes associés a un G-syntagme quelconque. — *a.* Théorème 1. — *Si, dans l'expression de l'opérateur neutre associé à un* G-*syntagme, on efface tous les crochets et tous les points opératoires « à droite » ou « à gauche », alors, l'ensemble résiduel de mots et de parenthèses est une séquence canonique. L'arborescence associée, dont tous les sommets sont des mots, est dite* « G-*stemma* ».

b. Théorème 2. — *Si, dans l'expression de l'opérateur neutre associé à un* G-*syntagme, on efface toutes les parenthèses, alors, l'ensemble résiduel de mots, points opératoires et crochets est une séquence canonique. L'arborescence associée, bifurcante* ([1]), *a comme sommets pendants les mots, et comme autres sommets les points opératoires; elle est dite* « G-*diagramme de dérivation* ».

c. Corollaire. — *Le* G-*stemma et le* G-*diagramme de dérivation ont toutes les propriétés des arborescences associées à des séquences canoniques.* [Relation entre l'ordre linéaire et l'ordre vertical : *cf.* « projectivité » ([2]) et « constituant immédiat continu » ([3]).]

d. Compatibilité. — Un G-diagramme de dérivation et un G-stemma bâtis au hasard sur les mots M_1, M_2, ..., M_n ne sont en général pas associables à un même G-syntagme. On dit qu'ils ne sont pas compatibles.

e. Complémentarité. — On montre facilement que la donnée du G-stemma et du G-diagramme de dérivation issus d'un même G-syntagme dont les mots sont M_1, M_2, ..., M_n, suffit à définir ce syntagme, c'est-à-dire son expression en mots, parenthèses, crochets, points opératoires.

f. Indépendance. — Au contraire, la donnée du G-stemma ne suffit pas et celle du G-diagramme de dérivation non plus. L'existence d'une condition

de compatibilité avait montré que les deux arborescences contiennent une part d'information en commun, outre la donnée des M_1, M_2, ..., M_n. On voit maintenant que chacune d'elles contient aussi son information autonome.

4. Application a la syntaxe des langues naturelles. — Des observations, accumulées depuis des siècles par un grand nombre de linguistes, puis systématisées, en particulier par l'école structuraliste américaine, ont concouru à faire apparaître les phrases et les syntagmes comme des ensembles hiérarchisés, représentables par des arborescences bifurcantes où les mots jouent le rôle de sommets pendants ([3]), ([4]), ([5]), ([6]). Ces arborescences possèdent en général toutes les caractéristiques des G-diagrammes de dérivation décrits en 3 (*b*).

Une autre série d'observations, rassemblées par d'autres linguistes, ont conduit aussi à l'idée de hiérarchies représentables par des arborescences, mais dans celles-ci, tous les sommets sont, par contre, des mots ([7]), ([8]). Ces arborescences ont en général toutes les propriétés des G-stemmas décrits en 3 (*a*).

Le fait le plus remarquable est celui-ci : les arborescences proposées pour des mêmes phrases par l'une et l'autre tendance linguistique sont, dans l'ensemble, compatibles au sens du 3 (*d*). Il est possible, en se fondant sur les unes et les autres simultanément, de construire des G-syntaxes de langues naturelles. Ainsi, par delà certaines oppositions doctrinales, les renseignements concrets apportés par les linguistes de l'une et l'autre tendance peuvent être utilisés concurremment lors de l'élaboration de programmes d'analyse grammaticale automatique. L'exploitation simultanée de ces deux sources d'information est souhaitable : le 3 (*f*) indique en effet comment chacune d'elles apporte certains renseignements que l'autre ne donne pas.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

([1]) C. Berge, *Théorie des graphes*, Dunod, 1958, p. 11 et 158.

([2]) Y. Lecerf et P. Ihm, *Rapport Grisa* n° 1, Euratom, 1960.

([3]) Y. Bar Hillel, *Technical Report* n° 1, Appendix 2, Jérusalem, 1959.

([4]) N. Chomsky, *Syntactic Structures*, Mouton, 'S-Gravenhage, 1957, p. 27.

([5]) M. E. Sherry et A. G. Oettinger, *Symposium sur la théorie de l'information*, Londres, 1960.

([6]) V. Yngve, *Proc. Amer. Phil. Soc.*, mars 1960.

([7]) L. Tesnière, *Éléments de syntaxe structurale*, Klincksieck, 1959.

([8]) K. E. Harper et D. G. Hays, *Information Processing*, Unesco, 1959, p. 188.

(*Euratom*, 51, *rue Belliard, Bruxelles.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Matrices de probabilités définissant la même frontière.* Note (*) de M. **Paul-Louis Hennequin**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous définissons des classes de matrices de probabilités auxquelles est attachée la même frontière de Feller.

Étant donnée une matrice de probabilités Π, c'est-à-dire que $\sum_j \Pi_i^j = 1$ quel que soit i et $\Pi_i^j \geq 0$, où i et j parcourent un ensemble E dénombrable, Feller [1] complète E par une frontière $B(\Pi)$, construite à partir de l'ensemble des solutions bornées positives de $\Pi x = x$, elle-même plongée dans une frontière $B^\star(\Pi)$ construite à partir de toutes les solutions positives de $\Pi x = x$.

Nous définissons quelques classes de matrices auxquelles sont rattachées, soit la même frontière B, soit la même frontière $B^\star$, qu'à une matrice donnée.

1. Si Π est une matrice de probabilités et si A est un isomorphisme défini sur $\mathrm{Im}(\Pi - I)$, $\Pi_1 = A(\Pi - I) + I$ est telle que $B(\Pi_1) = B(\Pi)$; Π_1 est une matrice de probabilités si elle est positive.

2. Si en outre, A^{-1} est borné comme opérateur sur l'espace de Banach des suites bornées, et si $\| BA^{-1} \| < 1$ [en particulier si $\| B \| < (1/\| A^{-1} \|)$] alors $\Pi_2 = (A + B)(\Pi - I) + I$ est telle que $B(\Pi_2) = B(\Pi)$; Π_2 est positive si $0 \leqq B \leqq \Pi_1$.

3. Cohen [2] a introduit la transformation

$$(T) \qquad \Pi' = f(\Pi) = \sum_0^\infty a_n \Pi^n, \qquad a_n \geq 0, \qquad \sum_0^\infty a_n = 1,$$

$a_0 < 1$, conditions qui impliquent que Π est une matrice de probabilités.

Cette transformation s'interprète ainsi : à Π on peut associer un jeu dont le résultat du $n^{\text{ième}}$ coup est j avec une probabilité Π_i^j si celui du $(n-1)^{\text{ième}}$ est i; un joueur qui a joué au $p^{\text{ième}}$ coup décide de rejouer au $(p+n)^{\text{ième}}$ par un tirage au sort de loi a_n; le nouveau jeu ainsi défini est associé à Π'.

Nous avons établi le

Théorème. — *Π' étant défini par* (T) *la condition nécessaire et suffisante pour que* $B^\star(\Pi') = B^\star(\Pi)$ *est que l'équation* $f(x) = 1$ *n'admette que* 1 *comme racine de module* 1.

4. Remarquons que T associe à tout processus homogène dans l'espace, c'est-à-dire tel que Π_i^j ne dépende que de $j - i$, un autre processus homogène dans l'espace. Nous avons étudié le cas où Π est la matrice d'un processus

homogène de naissance et de mort, c'est-à-dire où

$\Pi_i^{i+1} = p$, $\Pi_i^{i-1} = q$, $\quad p + q = 1$, $\quad p > 0$, $\quad q > 0$ $\quad$ (i entier de signe quelconque).

Dans ce cas, $B^*(\Pi)$ se compose d'un seul point associé à $x_i = 1$ si $p = q = 1/2$, et des deux points associés à $x_i = 1$ et $x_i = (q/p)^i$ sinon.
Les transformés par T, $\Pi_i'^{\,j} = \alpha_{j-i}$ d'un tel Π sont caractérisées par le

THÉORÈME. — *Etant donné* $\alpha_n \geqq 0$, $\sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha_n = 1$, *pour qu'il existe* p *et* q *positifs tels que* $p + q = 1$, *et* $a_k \geqq 0$ *tels que* $\sum_0^\infty a_k = 1$, *satisfaisant*

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha_n e^{ni\theta} = \sum_0^\infty a_k (p\, e^{i\theta} + q\, e^{-i\theta})^k,$$

il est nécessaire que $\sqrt[n]{\alpha_n/\alpha_{-n}}$ *ne dépende pas de* n, *alors* $p/q = \sqrt[n]{\alpha_{-n}/\alpha_n}$,

— *Si* $p \neq q$, *il est nécessaire et suffisant que, quel que soit* k,

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s (k+2s)(s+1)\ldots(s+k+1)}{k!} \sqrt{\alpha_{k+2s}\,\alpha_{-k-2s}} \geqq 0$$

et alors on a la solution unique

$$a_k = \frac{1}{(pq)^{\frac{k}{2}}} \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{(k+2s)(s+1)\ldots(s+k-1)}{k!} \sqrt{\alpha_{k+2s}\,\alpha_{-k-2s}}.$$

— *Si* $p = q = 1/2$, *il est nécessaire et suffisant que la fonction*

$$\varphi(\theta) = \alpha_0 + 2\sum_1^\infty \alpha_n \cos n\theta$$

puisse être prolongée par une fonction holomorphe dans le domaine D *défini par*

$$\sin^2 \mathrm{Re}\,\theta + \mathrm{sh}^2 \mathrm{Im}\,\theta < 1$$

S'il en est ainsi, et si

$$\frac{1}{2i\pi} \int_\Gamma \frac{\varphi(\theta)\sin\theta\, d\theta}{(\cos\theta)^{k+1}} \geqq 0$$

où Γ *est une courbe fermée rectifiable de* D *entourant le point* $\theta = \Pi/2$, *alors on a la solution unique.*

$$a_k = \frac{1}{2i\pi} \int_\Gamma \frac{\varphi(\theta)\sin\theta\, d\theta}{(\cos\theta)^{k+1}}.$$

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) W. FELLER, *Trans. Amer. Math. Soc.*, n° 83, 1956, p. 19-54.

(2) J. W. COHEN, *On derived and on non constant Markof chains*, Publications of the Mathematical Institute, University of Delft.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Comparaison de deux méthodes de mesure de conductivités électriques d'air ionisé dans un tube de choc.* Note (*) de M. **Pierre Valentin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On compare les conductivités électriques d'air, ionisé dans un tube de choc, mesurées par la méthode magnétique de Lin, Resler et Kantrowitz et par des électrodes. L'accord entre ces deux méthodes est satisfaisant.

Lors de l'étude, à l'aide d'un tube de choc, de l'ionisation de gaz (argon et air) au passage d'ondes de choc intenses, Lin, Resler et Kantrowitz [1], puis Lamb et Lin [2] ont mis au point une méthode magnétique de mesure des conductivités électriques des gaz.

En effet, l'emploi d'électrodes les avait conduits à des valeurs expérimentales de l'ordre de mille fois inférieures aux valeurs théoriques; cet écart étant vraisemblablement imputable au refroidissement des gaz le long des parois des électrodes.

Il faut préciser que ces auteurs utilisaient, au fond du tube, une électrode centrale isolée, l'autre électrode étant constituée par la paroi du tube elle-même, et cette manière de procéder est particulièrement favorable aux effets de couche limite froide.

Par contre, Thouvenin [3], à l'aide d'électrodes, a obtenu des résultats très satisfaisants (ondes de choc dans l'air à la pression atmosphérique).

Nous avons donc entrepris des mesures simultanées des conductivités, d'une part à l'aide d'électrodes de dimensions restreintes placées au sein du fluide et, d'autre part, à l'aide de la méthode magnétique.

Dispositifs expérimentaux. — On trouvera un schéma du premier dispositif expérimental en haut de la figure 1. Les électrodes sont des disques plans de 15 mm de diamètre distants l'un de l'autre de 10 mm. On mesure la tension $V(t)$ aux bornes de la résistance connue R, d'où la résistance $x(t)$ entre les électrodes : $x(t) = R\{[E - V(t)]/V(t)\}$. Pour les ondes de choc intenses on améliore la précision en mesurant simultanément $V(t)$ et la tension $V'(t)$ aux bornes des électrodes et $x = R(V'/V)$.

D'autre part, nous indiquons schématiquement (bas de la figure 1) le principe de la méthode de Lin, Resler et Kantrowitz. Pour plus de détails techniques, nous renvoyons à l'Ouvrage de ces auteurs.

Une fraction du tube de choc est constituée par un élément isolant (polyester); une bobine B (700 spires) enroulée au milieu de cet élément crée un champ donné ($\simeq$ 800 gauss sur l'axe du tube). Le passage de l'onde de choc et des gaz ionisés qui la suivent modifie la topographie des lignes de champ et de ce fait induit une f. é. m. V aux bornes d'une petite bobine de recherche b (40 spires) placée en amont de la bobine mère.

L'étalonnage de ce dispositif s'effectue en faisant passer à l'intérieur de l'élément isolant un parallélépipède en aluminium (30 cm de long) à une vitesse connue (~ 7 m/s).

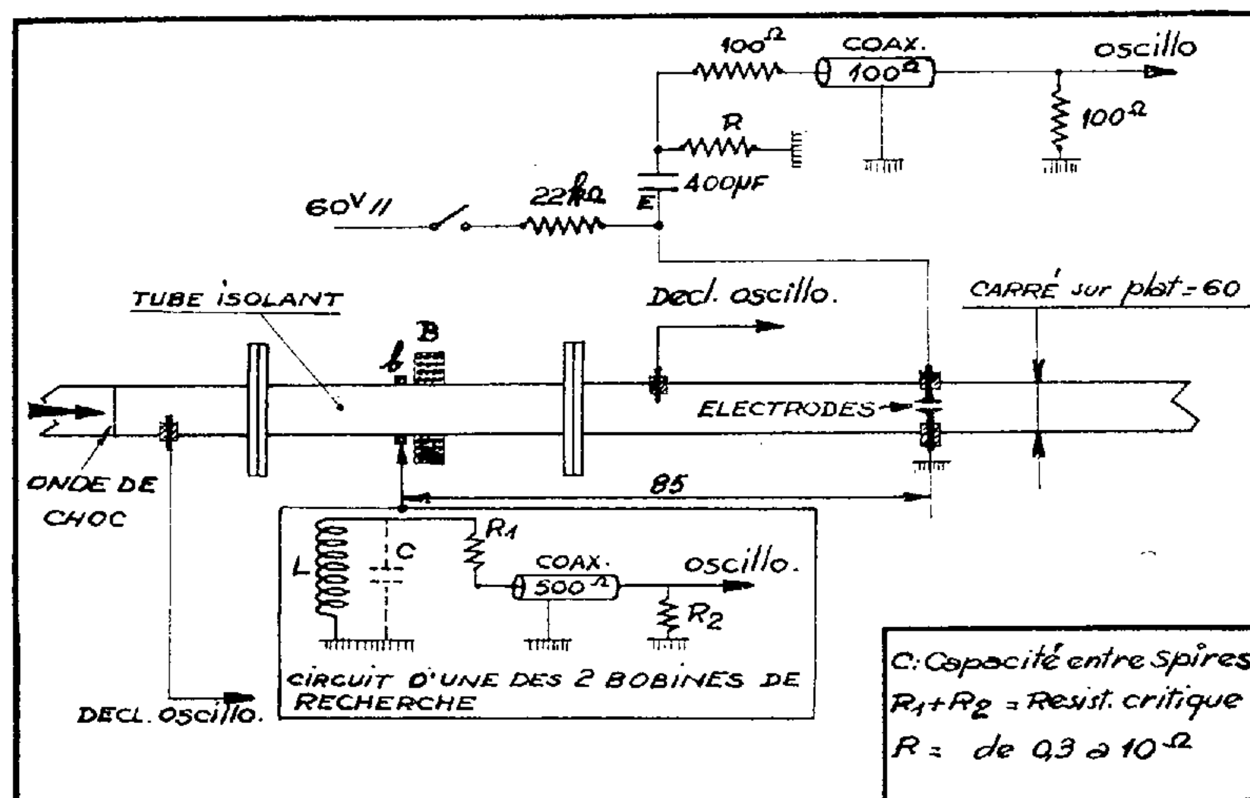


Fig. 1.

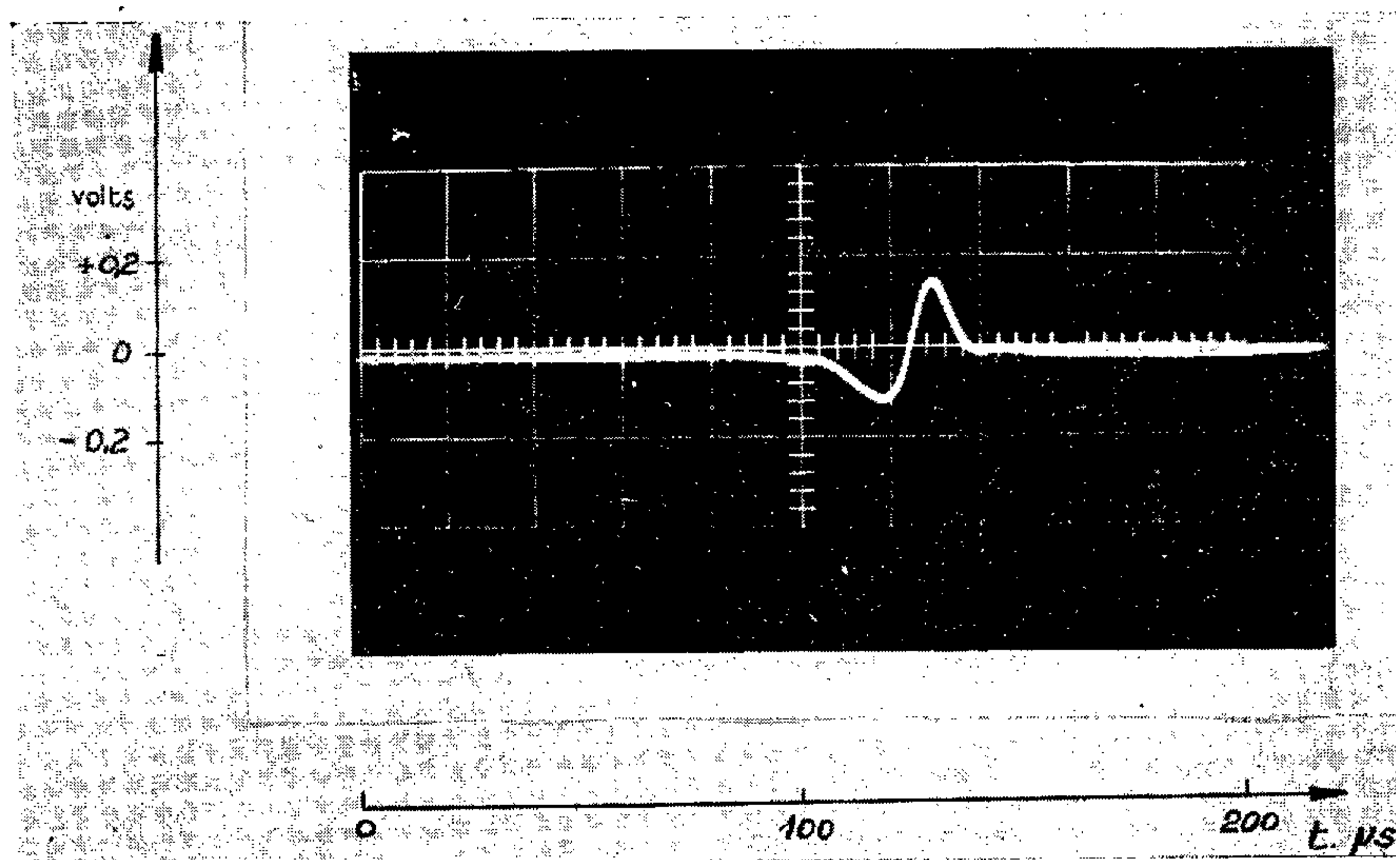


Fig. 2.

La figure 2 montre un oscillogramme des signaux obtenus lors du passage d'une onde de choc. La détermination de la conductibilité σ des gaz s'obtient par comparaison de l'impulsion de cette onde de choc avec l'impulsion d'étalonnage ([1]).

Résultats. — 1° Le tableau ci-contre montre que les deux méthodes conduisent à des résultats du même ordre de grandeur.

Cette comparaison a été effectuée à 6 m environ du diaphragme séparant les chambres haute et basse pressions du tube de choc. L'épaisseur de la zone conductrice derrière l'onde y est de l'ordre de quelques centimètres

et la méthode magnétique ne peut alors donner que des valeurs approchées de σ.

Pression p_0 dans le tube de choc (mm Hg).	Vitesse de l'onde (m/s).	σ (mho/cm) (électrodes).	σ (mho/cm) (méthode magnétique).
0,7	6 400	0,1	0,17
1,2	4 950	0,15	0,3
1,2	5 450	0,5	0,9
1,2	5 950	1	0,7

2° D'autre part, nous comparons sur la figure 3 les résultats de Lamb et Lin et les résultats de nos mesures de conductivités effectuées à différentes distances du diaphragme (de 2,5 à 10 m), à l'aide des électrodes

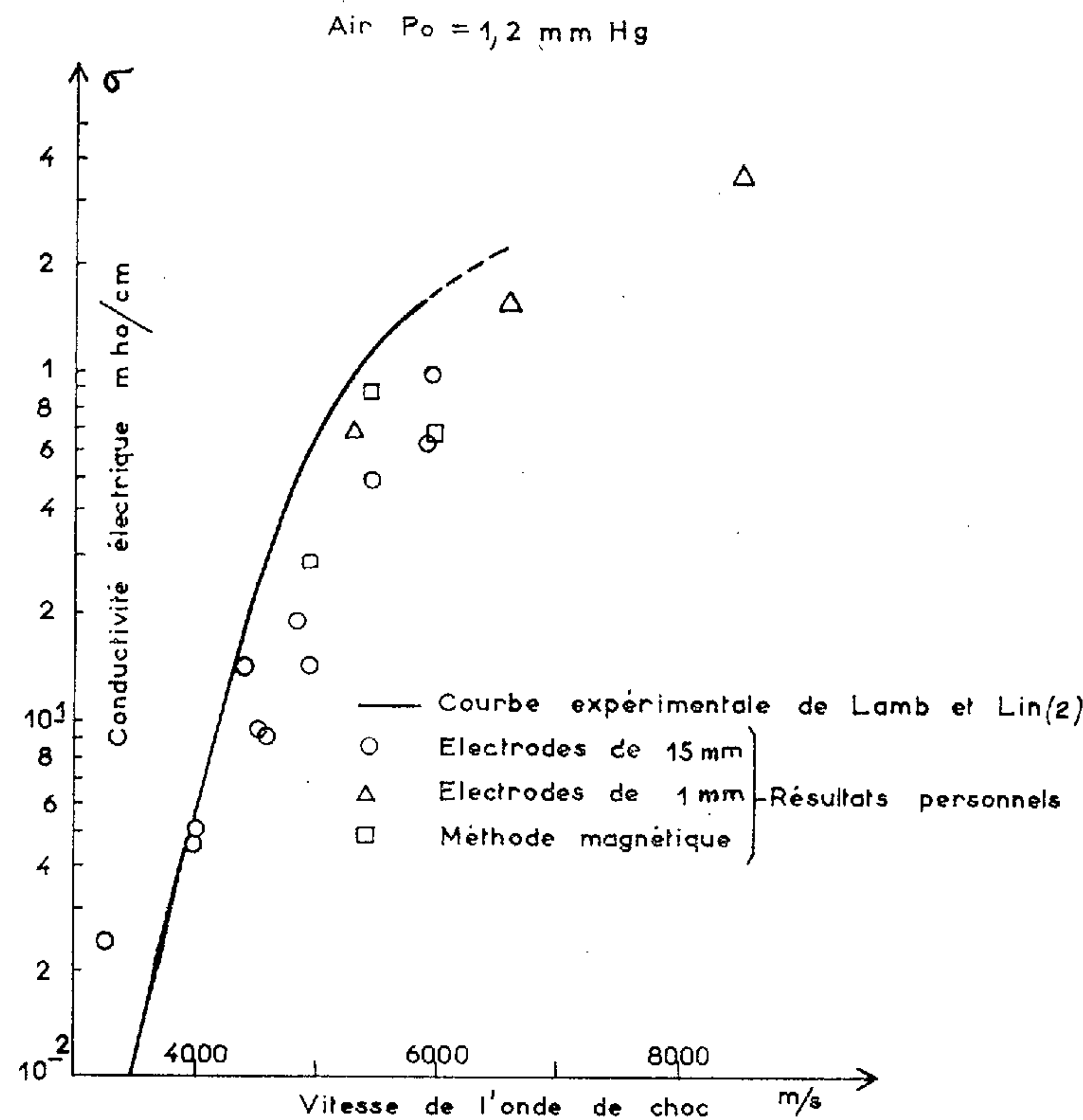


Fig. 3.

précédentes et d'électrodes fines de 1 mm de diamètre placées dans le prolongement l'une de l'autre et dont les extrémités sont distantes de 3 mm. Ces dernières électrodes qui présentent l'avantage de permettre une étude directe de la conductibilité dans l'épaisseur de la couche conductrice, sont préalablement étalonnées à l'aide de solutions de Cl Na de conductivités connues.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) S. C. Lin, E. L. Resler et A. Kantrowitz, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 1, 1955, p. 95-109.

(2) L. Lamb et S. C. Lin, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 7, 1957, p. 754-759.

(3) J. Thouvenin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 302.

(*Commissariat à l'Énergie Atomique.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Quantification sur une variété riemannienne.* Note (*) de M. **Alphonse Capella**, transmise par M. Joseph Pérès.

Sur une variété riemannienne telle que $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ on quantifie les variations du tenseur métrique $h_{\alpha\beta} \equiv \delta g_{\alpha\beta}$ et du tenseur de courbure de façon compatible avec les équations qui se déduisent par variation des équations du champ d'ordre supérieur, avec ou sans terme de masse. Ceci s'applique en particulier à la quantification *intrinsèque* de l'approximation linéaire [1].

1. Dans une variété riemannienne V_4, Lichnerowicz a introduit les propagateurs tensoriels antisymétriques $G^{(p)} (p = 1, 2, 3, 4)$ solutions de l'équation $(\Delta - c)\, G^{(p)} = 0$, où $\Delta = d\delta + \delta d$ [2] est le laplacien de G. de Rham, et le propagateur symétrique $K^{(2)}$ solution de $(\Delta - c)\, K^{(2)} = 0$, où Δ est ici le même laplacien généralisé aux tenseurs symétriques [1]. Ces propagateurs sont liés par les relations suivantes :

$$(1.1)\qquad \begin{cases} d_x G^{(p-1)} = \delta_{x'} G^{(p)} \qquad (p = 1, 2, 3, 4), \\ K^{\rho}{}^{(2)}_{\rho|\lambda'\mu'} = 2 g_{\lambda'\mu'} G^{(0)}, \\ \nabla_\rho K^{\rho}{}^{(2)}_{\beta|\lambda'\mu'} = -(\nabla_{\lambda'} G^{(1)}_{\beta|\mu'} + \nabla_{\mu'} G^{(1)}_{\beta|\lambda'}). \end{cases}$$

2. Soit V_4 la variété riemannienne de la Relativité générale. Les équations du champ d'ordre supérieur s'écrivent

$$(2.1)\qquad \underset{(\varepsilon\gamma\delta)}{S} \nabla_\varepsilon R_{\alpha\beta,\gamma\delta} = 0, \qquad \nabla_\rho R^{\rho}{}_{\beta,\gamma\delta} = 0$$

et $R_{\alpha\beta} = \lambda\, g_{\alpha\beta}$ est supposée vérifiée, comme condition initiale, sur une hypersurface de genre espace [3]. Considérons d'abord le cas où le graviton est supposé de masse non nulle. La méthode de quantification que nous avons donnée dans [4], conduit, si l'on introduit un terme de masse dans les équations du champ, à un crochet pour les variations des potentiels $h_{\alpha\beta} \equiv \delta g_{\alpha\beta}$ qui en termes des propagateurs de Lichnerowicz s'écrit

$$(2.2)\qquad [h_{\alpha\beta}, h_{\lambda'\mu'}] = K^{(2)}_{\alpha\beta|\lambda'\mu'} - g_{\alpha\beta} g_{\lambda'\mu'} G^{(0)} - \frac{1}{\varepsilon^2} \Sigma \nabla_\alpha \nabla_{\lambda'} G^{(1)}_{\beta|\mu'},$$

où Σ désigne la symétrisation par rapport aux couples $(\alpha\beta)$ et $(\lambda'\mu')$ et ε^2 est une constante liée à la masse du graviton. Ce crochet a été introduit indépendamment par Lichnerowicz [1]. La variation du tenseur de courbure s'exprime en fonction des $h_{\alpha\beta}$ par

$$(2.3)\qquad \delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta} = -\frac{1}{2}(\nabla_\gamma \nabla_\alpha h_{\beta\delta} + \nabla_\delta \nabla_\beta h_{\alpha\gamma} - \nabla_\delta \nabla_\alpha h_{\beta\gamma} - \nabla_\gamma \nabla_\beta h_{\alpha\delta} - R^{\rho}{}_{\beta,\gamma\delta} h_{\rho\alpha} - R_{\alpha}{}^{\rho}{}_{,\gamma\delta} h_{\rho\beta}) \equiv \underset{(\alpha\beta\gamma\delta)}{Q} (h_{\beta\delta}).$$

De (2.2) et (2.3) il vient pour le crochet des $\delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta}$:

$$(2.4)\qquad [\delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta}, \delta R_{\lambda'\mu',\nu'\rho'}] = \underset{(\alpha\beta\gamma\delta)}{Q_x} \underset{(\lambda'\mu'\nu'\rho')}{Q_{x'}} \left(K^{(2)}_{\beta\delta|\mu'\rho'} - g_{\beta\delta} g_{\mu'\rho'} G^{(0)} - \frac{1}{\varepsilon^2} \Sigma \nabla_\beta \nabla_{\mu'} G^{(1)}_{\delta|\rho'} \right).$$

On peut voir par utilisation de (1.1) que ce crochet est compatible avec

$$\underset{(\varepsilon\gamma\delta)}{S}\,\delta(\nabla_\varepsilon R_{\alpha\beta\gamma\delta}) = 0, \qquad \delta(\nabla_\rho R^\rho{}_{\beta,\gamma\delta}) = \delta(\nabla_\gamma R_{\beta\delta} - \nabla_\delta R_{\beta\gamma})$$

et la condition supplémentaire $\delta R_{\alpha\beta} = \mu\, h_{\alpha\beta}$ ($\mu \neq \lambda$ du fait que la masse du graviton est supposée non nulle) pourvu que les propagateurs dans (2.2) et (2.4) soient ceux relatifs à $\Delta - 2\,\mu$ et que $\varepsilon^2 = 2\,(\mu - \lambda)$.

3. Si $\varepsilon^2 = 0$ on est conduit à poser selon [1] et d'après [4]

$$(3.1) \qquad [h_{\alpha\beta}, h_{\lambda'\mu'}] = K^{(2)}_{\alpha\beta\,|\,\lambda'\mu'} - g_{\alpha\beta}\, g_{\lambda'\mu'}\, G^{(0)}.$$

Il en résulte immédiatement pour les $\delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ le crochet

$$(3.2) \qquad [\delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta}, \delta R_{\lambda'\mu'\nu'\rho'}] = \underset{(\alpha\beta\gamma\delta)}{Q_x}\ \underset{(\lambda'\mu'\nu'\rho')}{Q_{x'}}\ (K^{(2)}_{\beta\delta\,|\,\mu'\rho'} - g_{\beta\delta}\, g_{\mu'\rho'}\, G^{(0)}),$$

le crochet est toujours compatible avec

$$(3.3) \qquad \underset{(\varepsilon\gamma\delta)}{S}\,\delta(\nabla_\varepsilon R_{\alpha\beta,\gamma\delta}) = 0$$

si l'on prend dans (3.1) et (3.2) les propagateurs relatifs à $\Delta - 2\,\lambda$. Il estaussicompatible avec

$$(3.4) \qquad \delta(\nabla_\rho R^\rho{}_{\beta,\gamma\delta}) = 0$$

et la condition supplémentaire $\delta R_{\alpha\beta} = \lambda\, h_{\alpha\beta}$ si l'on astreint les états à satisfaire sur une hypersurface de genre espace, la condition

$$\left(\nabla_\rho h^\rho{}_\alpha - \frac{1}{2}\nabla_\alpha h\right)|\,\varphi\rangle = 0.$$

Par contre il vient par contraction de (3.2) $[\delta R_{\alpha\beta}, \delta R_{\lambda'\mu'}] = \lambda^2\,[h_{\alpha\beta}, h_{\lambda'\mu'}]$ sans aucune hypothèse sur les états.

4. Le même procédé par lequel on obtient (2.3) permet de voir que

$$\delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta} + (\delta R^{\lambda\mu,\nu\rho})\, g_{\lambda\alpha} g_{\mu\beta} g_{\nu\gamma} g_{\rho\delta}$$
$$= -\frac{1}{2}(\nabla_\gamma \nabla_\alpha h_{\beta\delta} + \nabla_\delta \nabla_\beta h_{\alpha\gamma} - \nabla_\delta \nabla_\alpha h_{\beta\gamma} - \nabla_\delta \nabla_\beta h_{\alpha\delta} + R_{\alpha\beta,}{}^{\rho\delta} h_{\rho\gamma} + R_{\alpha\beta,\gamma}{}^\rho h_{\rho\delta}) \equiv \underset{\alpha\beta\gamma\delta}{\overline{Q}}\,(h_{\beta\delta})$$

et le crochet correspondant est aussi compatible avec (3.3), (3.4) et $\delta R_{\alpha\beta} = \lambda\, h_{\alpha\beta}$. Ces trois équations s'écrivent dans le cas particulier d'un espace à courbure constante

$$(4.1) \qquad \left\{\begin{array}{l} \underset{(\varepsilon\gamma\delta)}{S}\,\nabla_\varepsilon\,[\delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta} + (\delta R^{\lambda\mu,\nu\rho})\, g_{\lambda\alpha} g_{\mu\beta} g_{\nu\gamma} g_{\rho\delta}] = 0, \\ \nabla^\sigma[\delta R_{\sigma\beta,\gamma\delta} + (\delta R^{\lambda\mu,\nu\rho})\, g_{\lambda\sigma} g_{\mu\beta} g_{\nu\gamma} g_{\rho\delta}] = 0, \\ g^{\alpha\gamma}[\delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta} + (\delta R^{\lambda\mu,\nu\rho})\, g_{\lambda\alpha} g_{\mu\beta} g_{\nu\gamma} g_{\rho\delta}] = 0. \end{array}\right.$$

La dernière, peut d'ailleurs être écrite ainsi dans le cas général. Les formules (4.1) expliquent que Lichnerowicz en appelant $H_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \underset{(\alpha\beta\gamma\delta)}{\overline{Q}}\,(h_{\alpha\delta})$ trouve un crochet [1]

$$[H_{\alpha\beta,\gamma\delta}, H_{\lambda'\mu',\nu'\rho'}] = \underset{(\alpha\beta\gamma\delta)}{\overline{Q}_x}\ \underset{(\lambda'\mu',\nu'\rho')}{\overline{Q}_{x'}}\ (K^{(2)}_{\beta\delta\,|\,\mu'\rho'} - g_{\beta\delta}\, g_{\mu'\rho'}\, G^{(0)})$$

qui est, dans un espace à courbure constante, compatible avec les équations du champ d'ordre supérieur et la condition supplémentaire écrites sur les H :

$$\underset{(\varepsilon\gamma\delta)}{\mathrm{S}} \nabla_\varepsilon H_{\alpha\beta,\gamma\delta} = 0, \qquad \nabla_\rho H^{\rho}{}_{\beta,\gamma\delta} = 0, \qquad H_{\alpha\gamma} = 0.$$

5. Supposons le champ de gravitation faible et posons $\gamma_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta} + h_{\alpha\beta}$, ou dans un système de coordonnées curvilignes quelconques

$$\gamma_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} + h_{\alpha\beta} \qquad (h_{\alpha\beta} \equiv \delta g_{\alpha\beta}),$$

$g_{\alpha\beta}$ étant la métrique d'un espace-temps minkowskien rapporté à un système de coordonnées quelconques. On peut voir alors que $\delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ est identique au tenseur de courbure des $\gamma_{\alpha\beta}$. (2.4) et (3.2) sont donc dans ce cas les crochets du tenseur de courbure lui-même et ils sont compatibles avec (2.1). On a ainsi une quantification *intrinsèque* de l'approximation linéaire.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) Cette Note complète un aspect d'une méthode de quantification indiquée par A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1329 et 2287; 250, 1960, p. 3122.

(2) d et δ désignent respectivement la différentielle extérieure et la codifférentielle.

(3) *Ann. di Matem.*, 50, 1960, p. 1-96.

(4) A. CAPELLA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2140.

ÉLECTRICITÉ. — *Conductivité électrique des constituants de l'air sous l'action d'une onde de choc.* Note (*) de MM. **Jacques Thouvenin** et **Roger Simonet**, présentée par M. Francis Perrin.

Les conductivités électriques de l'oxygène et de l'azote sous l'action d'une onde de choc sont comparées à celle de l'air. Les résultats confirment l'hypothèse déjà faite du rôle joué par la molécule NO.

1. Dans une Note antérieure ([1]), nous donnions les valeurs expérimentales de la conductivité électrique moyenne de l'air ionisé par une onde de choc de vitesse mesurée D. La comparaison de ces valeurs avec celles attendues de calculs thermodynamiques laissait prévoir la probable formation de NO dans le sein de l'onde de choc.

Nous présentons ici les résultats de mesures analogues effectuées sur les gaz purs O_2 et N_2. Le dispositif expérimental est identique à celui déjà décrit. La pression initiale de l'un et l'autre gaz est 1 atm. Des expé-

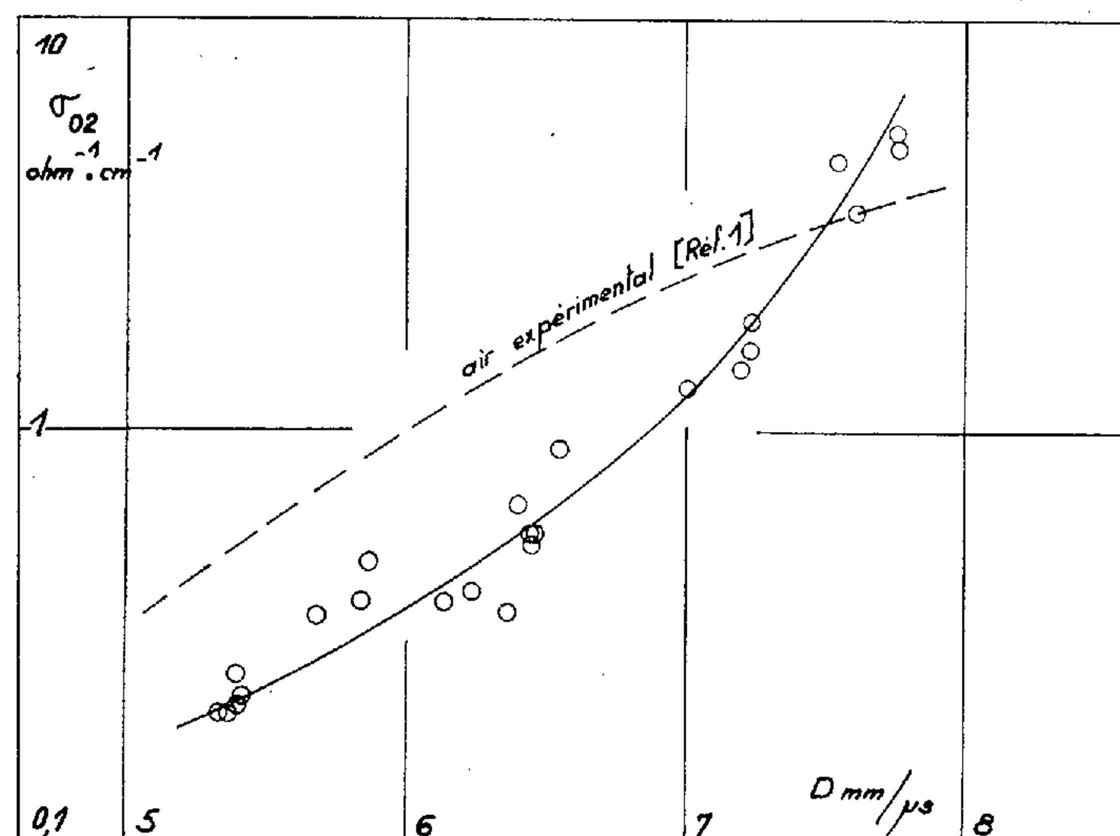


Fig. 1.

riences subsidiaires ont été faites pour déterminer la « longueur » de l'onde de choc dans chaque gaz en fonction du trajet parcouru. On peut ainsi déduire, d'une conductance mesurée, une conductivité moyenne du gaz soumis au choc.

Les valeurs des conductivités sont représentées sur les figures 1 et 2. Sur chaque figure, nous avons tracé la courbe expérimentale précédemment obtenue pour l'air. On constate que, pour les chocs pas trop intenses, soit de 5 à 7 mm.μs^{-1}, les conductivités propres des deux constituants de l'air sont inférieures à celle de l'air. Ce résultat milite en faveur d'une inter-

action de ces deux constituants, en l'occurrence la formation de NO, dont le potentiel d'ionisation, faible, permet au mélange d'acquérir sous choc une conductivité plus élevée.

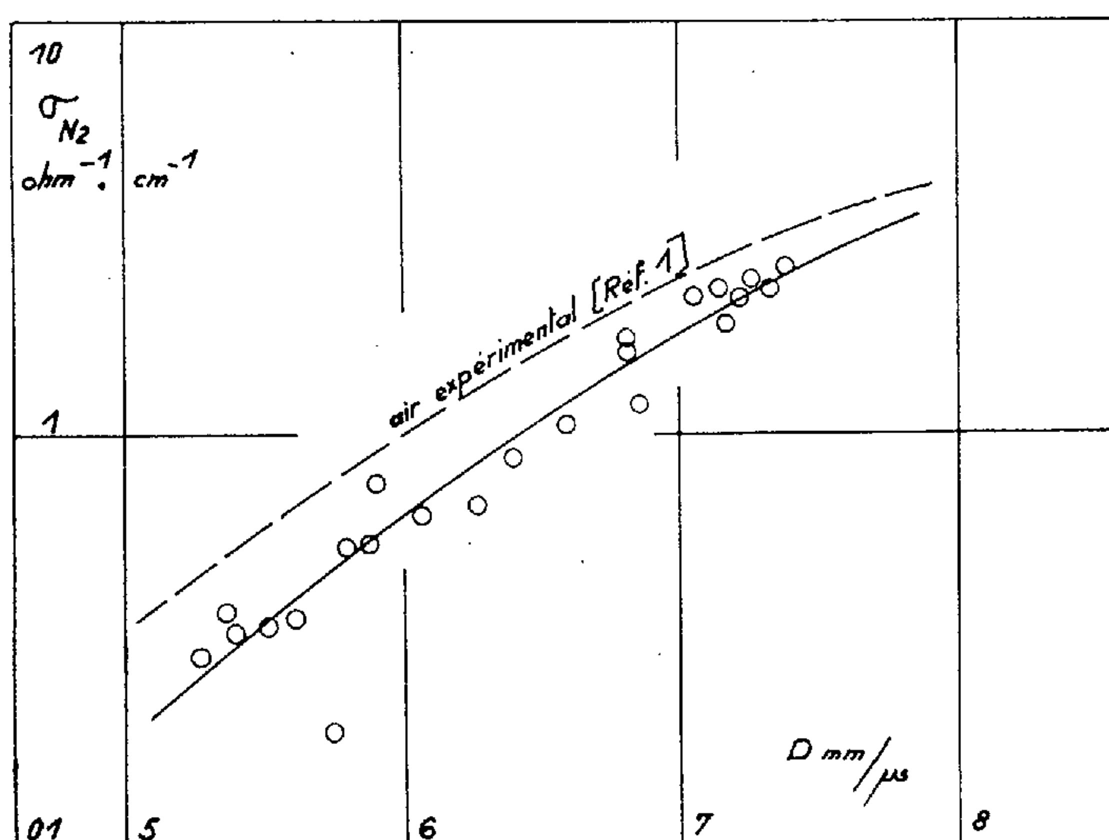


Fig. 2.

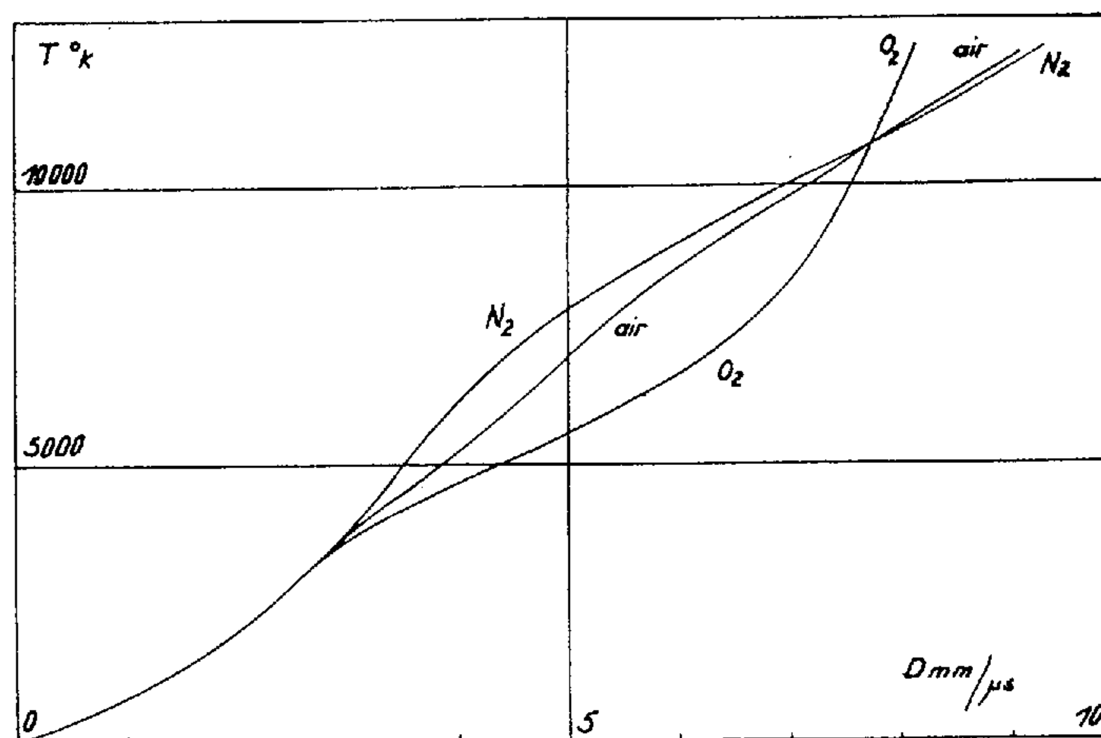


Fig. 3.

2. Pour préciser cette hypothèse, tentons d'analyser le phénomène d'un point de vue plus physique. La vitesse de choc D, qui constitue ici le paramètre mesurable de l'intensité d'une onde de choc, n'est pas le facteur fondamental de l'ionisation du gaz. Ce facteur fondamental, c'est la température, qui intervient dans les constantes d'équilibre d'ionisation par des termes du type $e^{-W/kT}$.

Nous cherchons donc à comparer dans O_2, dans N_2 et dans l'air, non pas des chocs de même vitesse, mais des chocs de même température. La figure 3 représente la variation de la température dans le front d'une

onde de choc en fonction de la vitesse de l'onde. Ces courbes sont le résultat de calculs que nous avons effectués sur machine Bull.

Pour une température donnée T, les vitesses de choc sont respectivement D_{O_2}, D_{N_2}, D'_{air}. A ces trois valeurs de D, correspondent des valeurs expérimentales de la conductivité électrique : σ_{O_2}, σ_{N_2}, σ_{air}. Nous comparons, dans le tableau I, les valeurs de σ_{air} à celles de la somme

$$\sigma_{mél} = 0,21\,\sigma_{O_2} + 0,79\,\sigma_{N_2},$$

représentant la conductivité du mélange (21 % de O_2, 79 % de N_2) sans interaction des constituants. Cette comparaison est justifiée, car les taux d'ionisation dans une onde de choc se propageant dans un gaz à 1 atm sont assez voisins de ce qu'ils seraient dans un gaz aux pressions initiales de 0,2 ou 0,8 atm, la température étant pratiquement le seul facteur vraiment influent.

TABLEAU I.

(Vitesses D em mm/μs^{-1} ; conductivités en ohm^{-1}.cm^{-1}.)

T_{choc} (°K).	D_{O_2}.	σ_{O_2}.	D_{N_2}.	σ_{N_2}.	$\sigma_{mél}$.	D_{air}.	σ_{air}.	$\frac{\sigma_{air}}{\sigma_{mél}}$.
8 000	6,87	0,95	5,16	0,23	0,37	5,62	0,69	1,85
8 500	7,07	1,35	5,57	0,38	0,57	5,98	0,97	1,7
9 000	7,25	1,85	6,01	0,62	0,86	6,35	1,4	1,6
9 500	7,40	2,5	6,48	1,05	1,34	6,75	1,9	1,4
10 000	7,53	3,4	6,96	1,65	2,0	7,15	2,6	1,3
10 500	7,66	4,6	7,46	2,6	3,0	7,58	3,4	1,1
11 000	7,78	5,5	7,95	3,7	4,06	7,97	4,1	1,0

Il résulte de cette comparaison que, dans une onde de choc de température donnée, l'addition pondérée des conductivités individuelles de l'oxygène et de l'azote ne suffit pas à rendre compte de la conductivité de l'air, qui est toujours supérieure. Celle-ci s'explique, par contre, si l'on admet la formation et l'ionisation de NO dans l'onde. Le calcul montre par ailleurs que la contribution des électrons issus de l'ionisation de NO à la conductivité totale décroît lorsque la température augmente. L'expérience confirme ce point (dernière colonne du tableau I) : lorsque T croît, l'air se rapproche de plus en plus du mélange $O_2 + N_2$.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) J. THOUVENIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 302.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Préparation et étude des piles solaires au silicium de haut rendement.* Note (*) de M. **Henri Valdman**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Réalisation de piles solaires, de rendement atteignant 14 %, par diffusion de phosphore dans du silicium.

Les piles solaires obtenues par diffusion de phosphore dans des plaquettes de silicium de type *p* présentent, par rapport au mode habituel d'élaboration des piles (diffusion de bore dans du silicium de type *n*), des avantages pratiques et théoriques :

1. La diffusion de phosphore — l'impureté introduite étant P_2O_5 — est facile à mettre en œuvre et conduit à une concentration superficielle, une profondeur de diffusion et une qualité des jonctions reproductibles. On évite ainsi la dispersion des résultats inhérents à l'emploi de BCl_3.

2. Le rendement des piles est plus élevé par ce mode de préparation. Les régions *n* et *p*, en effet, contribuent chacune à la production du courant. La transparence du silicium augmente rapidement avec la longueur d'onde du spectre visible et infrarouge. En schématisant à l'extrême, le rayonnement de $\lambda < 0{,}5$-$0{,}6\ \mu$ est absorbé dans la couche diffusée de la pile solaire et le rayonnement de $\lambda > 0{,}5$-$0{,}6\ \mu$ est absorbé au-delà de la jonction. Dans la région diffusée, les porteurs de charge sont entraînés essentiellement par le champ électrostatique créé par la répartition non uniforme de l'impureté diffusée : l'efficacité de la région diffusée ne dépend donc pas de son type, mais de paramètres tels que l'épaisseur de cette région et sa concentration en impuretés. Par contre, la situation est différente dans la région non modifiée par la diffusion. Le paramètre limitant l'efficacité est ici la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. A durée de vie égale, la longueur de diffusion des électrons dans une zone *p* est environ 1,7 fois plus grande que celle des trous dans une zone *n*.

Propriétés des surfaces diffusées au phosphore. — La diffusion de phosphore présente cependant une particularité gênante pour l'application aux piles solaires. La surface du silicium, sur une épaisseur de quelques dixièmes de microns, est modifiée par la concentration élevée en phosphore et sans doute aussi en oxygène. La figure 1 montre l'opacité d'une plaquette de silicium d'épaisseur 100 μ, avant (*a*) et après (*b*) diffusion de phosphore. La différence entre ces deux courbes tient uniquement à la présence de la couche superficielle complexe Z. Le mécanisme de l'absorption de lumière dans cette couche n'est pas connu. Il est vraisemblable que, comme dans le silicium massif, il y a production de paires électrons-trous,

mais qu'une importante fraction de ces paires est perdue par suite de la recombinaison superficielle élevée.

Il est clair que des piles de rendement élevé ne peuvent être produites qu'à la condition de supprimer cette couche superficielle.

Décapage des piles. — La couche superficielle est éliminée par un décapage très léger et strictement limité, de telle façon que la conductivité de la région diffusée ne soit pas sensiblement modifiée.

On peut utiliser à cette fin une dissolution anodique de la surface, au moyen d'un électrolyte convenable (acide fluorhydrique). Nous avons

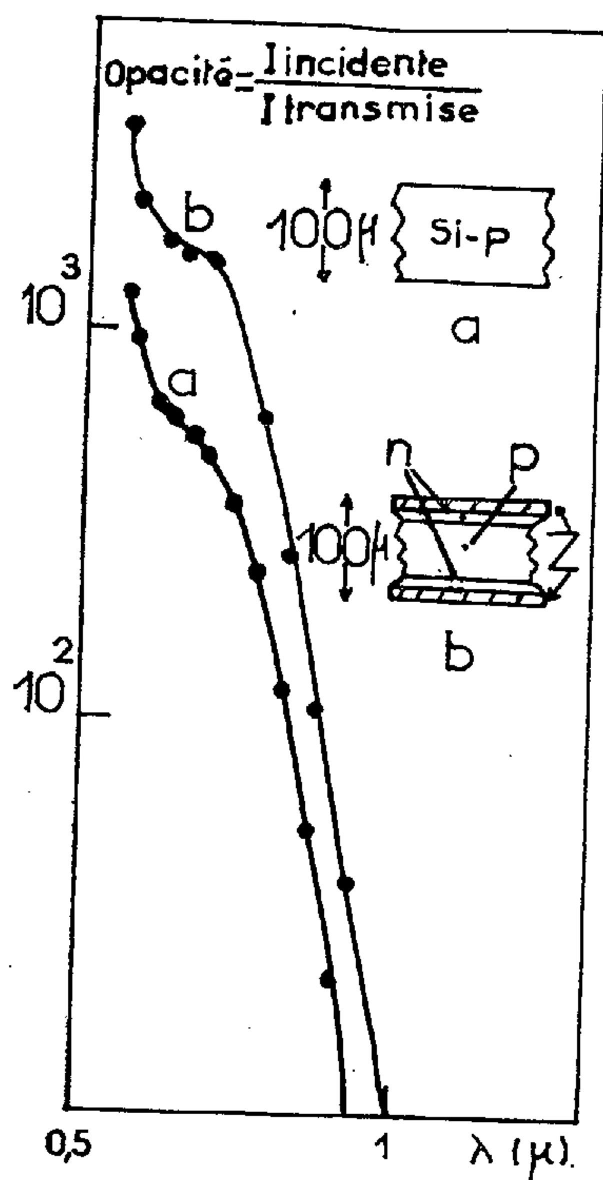


Fig. 1.

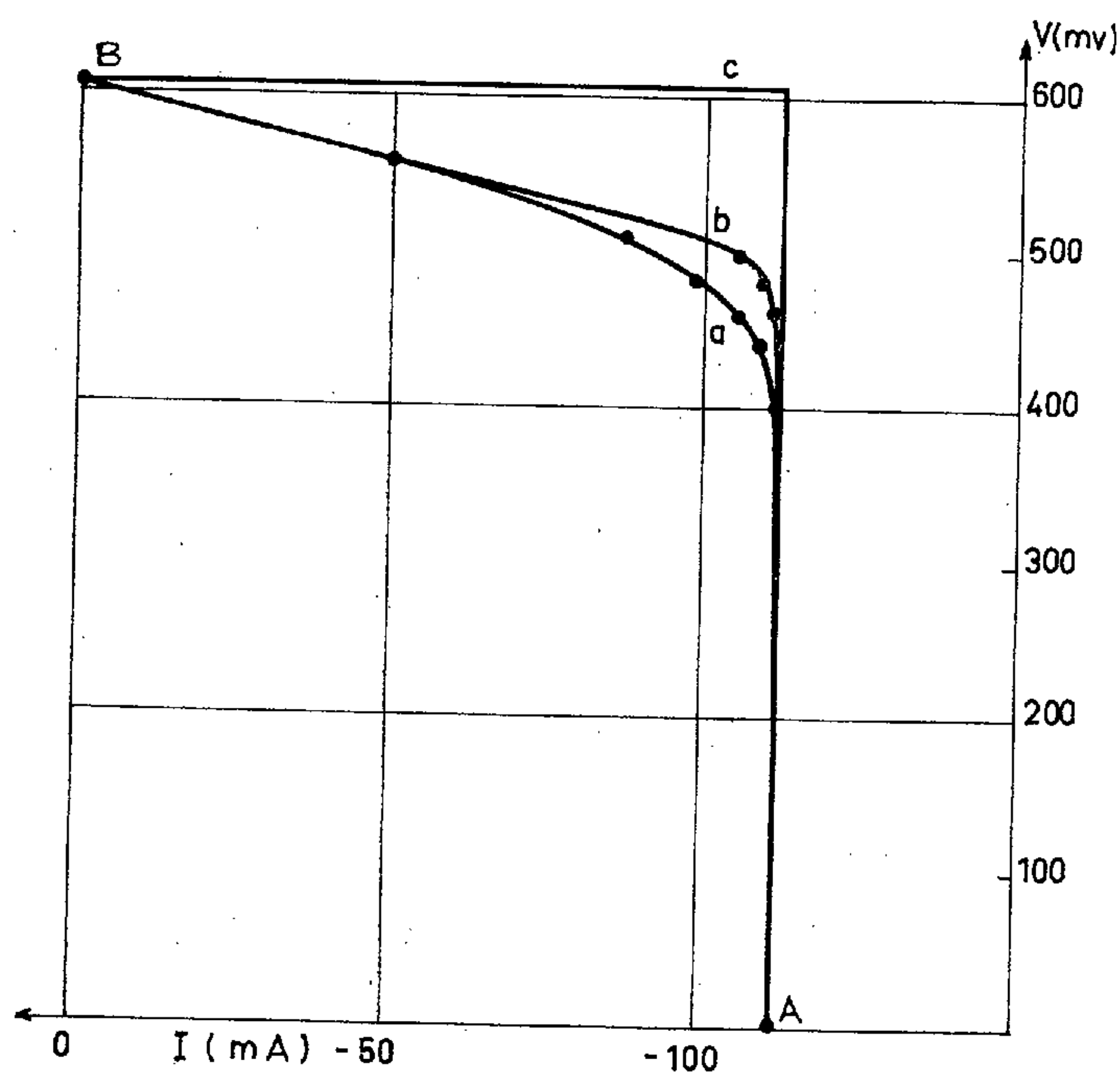


Fig. 2.

surtout employé un mode de décapage chimique permettant de supprimer des couches successives et d'observer la variation de l'efficacité de la pile après chaque opération. Pour cela, la pile est munie de ses contacts et enduite de cire, excepté la surface réceptrice. La surface est oxydée dans une solution de FH contenant des traces de NO_3H. L'oxyde formé est éliminé dans un bain contenant FH + NO_3H très dilués dans CH_3CO_2H. On retire ainsi des couches très fines de silicium.

Le tableau montre : *a*. la variation du courant de court-circuit de la pile au cours des opérations, l'éclairement de la pile restant constant et équivalent à l'éclairement solaire; *b*. la variation du courant de court-circuit, la lumière traversant un filtre qui laisse passer les radiations de $\lambda > 0{,}7\ \mu$. Ces dernières sont pratiquement absorbées au-delà de la

jonction, et cependant on observe que le courant engendré dans la pile augmente, ce qui confirme bien l'opacité élevée de la surface.

$(a)\ I_{L_{mA}}$ (sans filtre).	$(b)\ I_{L_{mA}}$ (avec filtre).	Observations.
60	9	Avant décapage
86	14	1er décapage
98	19	2e »
112	24	3e »

Résultats obtenus. — Dans la figure 2, la courbe *a* représente la caractéristique $V = f(I)$ d'une pile solaire, mesurée sous un éclairement produisant le même courant que le Soleil. Cette courbe peut être décrite par l'équation

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \frac{q(V + RI)}{AkT} - 1 \right].$$

Dans cette expression, le premier terme I_L est le courant engendré par la lumière; le deuxième terme décrit le courant circulant dans la jonction; sous réserve d'introduire un coefficient A, compris entre 1 et 2, et un courant I_0 différent du courant de saturation, l'expression est conforme à celle de la théorie de Shockley; R est la résistance interne de la pile.

Aux deux points particuliers A et B, on a respectivement : $V = 0$, $I \simeq I_L$ (courant de court-circuit), et $I = 0$, $V = V_0$ (tension de circuit ouvert). La courbe *c*, d'autre part, représente la caractéristique d'un convertisseur d'énergie solaire idéal défini par I_L et V_0. On réduirait l'écart entre les courbes *a* et *c* en réduisant R, I_0 et A.

La courbe *b* de la figure 2 représente la caractéristique qu'on obtiendrait sans changer I_L, I_0 et A, mais en réduisant R à zéro. On voit qu'une diminution de la résistance-série R amènerait une amélioration du rendement. Dans nos piles, R est déjà très faible (0,4 Ω).

Une diminution de I_0 et A serait également souhaitable, mais ne semble pas accessible par une technique de diffusion.

Le coefficient de réflexion, qui atteint une valeur voisine de 10 %, pourrait également être diminué au moyen d'un revêtement anti-reflet.

Cette étude met en évidence les possibilités et les limites des piles solaires au silicium. La méthode décrite conduit à des piles dont le rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est environ de 14 %. Une réduction de la résistance série et du coefficient de réflexion permettrait d'obtenir 15 à 16 %, portant ainsi le rendement à une valeur proche de la limite techniquement accessible.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

MAGNÉTISME. — *Théorie du ferromagnétisme des alliages nickel-cuivre.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous avons exposé, dans deux Notes précédentes (1), (2), une *théorie stochastique du ferromagnétisme des métaux* à basse température, destinée à pallier les faiblesses des théories basées, soit sur le modèle de Heisenberg, soit sur le modèle « collectif ». Les postulats physiques de cette nouvelle théorie peuvent être résumés de la façon suivante :

A. Les électrons $4s$ (ou $5s$, etc.) sont dans une large bande de conduction et ne contribuent pas au ferromagnétisme.

B. Les électrons $3d$ (ou $4f$), générateurs du ferromagnétisme, sautent d'un atome à l'autre en un mouvement aléatoire stationnaire dont le temps de corrélation sera désigné par τ_c. La largeur δE de la bande $3d$ (ou $4f$) correspondante est donc au moins de l'ordre de h/τ_c. Lors des sauts, le spin de chaque électron conserve une orientation fixe.

C. A chaque instant, il existe ainsi dans le métal des ions M, M^+, M^{++}, etc. qui échangent continuellement leurs places. Ces ions sont probablement dans un état « voisin » de leur état fondamental déterminé par le principe d'exclusion et la règle de Hund. Quoi qu'il en soit, nous admettons que l'énergie d'interaction entre deux ions M_i et M_j est de la forme $-2J(r_{ij}, M_i, M_j)\,\vec{S}_i.\vec{S}_j$ où l'intégrale d'échange J dépend de la distance r_{ij} entre les deux ions et de l'état fondamental de chacun d'eux (3).

La théorie bâtie à l'aide de ces trois postulats a permis de démontrer l'existence, à basse température, d'excitations collectives du type ondes de spin pourvu que soit vérifiée une relation de la forme

$$D\frac{kT'_c}{\hbar}\tau_c < 1, \qquad (1)$$

où D est un paramètre qui caractérise le désordre spatial des électrons $3d$ (ou $4f$) dans le métal et qui est une fonction croissante de ce désordre. T'_c est la température de Curie. La théorie montre que le désordre doit être considéré comme d'autant plus grand que le nombre de porteurs du magnétisme par atome est plus éloigné d'un nombre entier et que l'ionisation instantanée des ions M est plus poussée (1). Ces résultats ont été obtenus dans I à l'aide d'une approximation adiabatique valable pour $\tau_c > 10^{-13}$ s. Dans II, nous avons introduit une méthode plus générale valable quel que soit τ_c. Nous avons précédemment appliqué (2) la théorie au calcul des propriétés magnétiques du nickel à basse température et obtenu des résultats en accord satisfaisant avec l'expérience. Nous nous proposons ici de montrer que notre théorie fournit également une interprétation correcte des propriétés magnétiques des alliages nickel-cuivre.

2. *Nombre de porteurs par atome.* — L'expérience [5] montre que l'introduction de cuivre dans le nickel diminue l'aimantation de saturation $M_0(p)$ par atome d'alliage ainsi obtenu. $M_0(p)$ décroît linéairement en fonction de la concentration p de cuivre introduit et s'annule pour $p \approx 60\,\%$. Pour interpréter ces résultats expérimentaux [6], on peut admettre que le nombre $c(p)$ de porteurs du magnétisme par atome d'alliage est sensiblement proportionnel à $M_0(p)$ et négliger la contribution très faible du mouvement orbital des électrons à $M_0(p)$ [7]. La présence, dans Ni, d'une faible concentration d'atomes de Cu ne provoque aucune déformation appréciable du réseau cristallin de Ni ni aucune modification sensible de sa structure électronique. Les atomes de Cu introduits abandonnent simplement leur électron de valence et deviennent des ions $Cu^+\,3\,d^{10}$. A la surface de Fermi de Ni, la densité des états électroniques dans la bande $3\,d$ est approximativement dix fois supérieure à la densité des états dans la bande $4\,s$. Ainsi, si l'on introduit n atomes de Cu, $0{,}1\,n$ électrons de valence de Cu iront dans la bande $4\,s$ et $0{,}9\,n$ électrons tomberont dans la bande $3\,d$ de Ni : $0{,}9\,n$ ions $Ni^+\,3\,d^9$ de spin $S = 1/2$ deviendront donc des ions $Ni\,3\,d^{10}$ de spin $S = 0$ qui ne contribuent pas au ferromagnétisme. Les ions $Cu^+\,3\,d^{10}$ de spin $S = 0$ ne contribuent pas non plus. Cette interprétation très simple des résultats expérimentaux est certainement valable pour de faibles concentrations p de Cu dans Ni; pour des p plus élevées, elle peut devenir sujette à caution.

3. *Aimantation spontanée en fonction de la température.* — L'expérience [8] montre qu'entre 0° K et $T'_c/5$, l'aimantation spontanée $M(p, T)$ des alliages NiCu est très bien représentée par une loi de la forme

$$M(p,\,T) = M_0(p)\left[1 - \alpha(p)\,T^{\frac{3}{2}}\right], \tag{2}$$

$T'_c(p)$ est la température de Curie de l'alliage. $\alpha(p)$ est une constante qui dépend de p et qui a été déterminée expérimentalement pour $0 < p < 50\,\%$. Notre théorie fournit, pour $\alpha(p)$, la valeur [2]

$$(3)\quad \begin{cases} \alpha(p) = \left(\dfrac{1}{T_c(p)}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\lambda + \dfrac{\mu(1-c(p))}{c^2(p)}\,\dfrac{kT_c(p)}{\hbar}\,\tau_c\right] & (1 > c \geqq 0{,}5), \\ \alpha(p) = \left(\dfrac{1}{T_c(p)}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\lambda + \dfrac{\mu}{c(p)}\,\dfrac{kT_c(p)}{\hbar}\,\tau_c\right] & (c < 0{,}5), \end{cases}$$

avec $T_c(p) = 2zS(S+1)\,c^2(p)\,J/3\,k$, les notations étant les mêmes que dans II. La comparaison de (3) avec les résultats expérimentaux montre que

$$\frac{\mu(1-c)}{\lambda c^2}\,\frac{kT_c}{\hbar}\,\tau_c < 1. \tag{4}$$

Cette inégalité est du type (1); elle prouve l'existence, à basse température, d'ondes de spin dans le nickel. (4) implique que $\tau_c \lessapprox 10^{-14}$ s. Ainsi, la bande $3\,d$ du nickel a au moins une largeur de $\delta E \approx 0{,}5$ eV, ce qui

est conforme aux résultats de Fletcher (9). Avec $\tau_c \leqq 10^{-14}$ s, on trouve

$$\frac{\alpha(p)}{\alpha(0)} \approx \left(\frac{c(0)}{c(p)}\right)^3. \quad (5)$$

Le tableau suivant permet de comparer (5) aux résultats expérimentaux :

p (%).	$c(p)$ expér.	$c(p)$ théor.	$\frac{\alpha(p)}{\alpha(0)}$ expér.	$\frac{\alpha(p)}{\alpha(0)}$ théor.
0	0,6	0,6	1	1
10	0,5	0,5	1,87	1,75
20	0,41	0,4	3,5	3,4
30	0,3	0,3	7,5	8
44	0,15	0,16	35	64
50	0,1	0,1	87	216

Ainsi, la théorie stochastique du ferromagnétisme fournit des résultats satisfaisants pour des concentrations de Cu dans Ni allant jusqu'à 30 %. Le désaccord pour $p > 30$ % peut être dû, soit à des modifications de réseau, de structure électronique ou d'intégrale d'échange, soit au fait que notre modèle très simplifié du ferromagnétisme du nickel cesse d'être valable pour des valeurs trop faibles de c.

(1) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1062, en abrégé I.
(2) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2311, en abrégé II.
(3) Nous ne faisons ici aucune hypothèse sur l'origine (intra ou intermoléculaire) de l'interaction d'échange. Notons cependant que les arguments de R. Stuart et W. Marshall (*Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 353) contre l'échange direct dans les métaux de transition ne nous paraissent pas convaincants.
(4) L'existence d'ondes de spin est actuellement établie pour la plupart des métaux ferromagnétiques. Le modèle collectif de Stoner ne tient pas compte des corrélations spatiales électroniques impliquées par (1), c'est l'une des raisons pour lesquelles il ne conduit pas à des excitations du type ondes de spin (E. WOHLFARTH et J. CORNWELL, *Berichte der Arbeitsgemeinschaft Ferromagnetismus*, 1959, p. 9).
(5) ALDER, *Dissertation*, Zurich, 1916.
(6) N. F. MOTT, *Proc. Phys. Soc.*, 47, 1935, p. 571.
(7) P. ARGYRES et C. KITTEL, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 241.
(8) E. KONDORSKIJ, V. RODE et U. HOFFMANN, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 195.
(9) G. C. FLETCHER, *Proc. Phys. Soc.*, A 65, 1952, p. 192.

(*Laboratoire d'Électronique de la Faculté des Sciences de Paris, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses.*)

MAGNÉTISME. — *Configurations colinéaires de spins dans les structures du type corindon.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, présentée par M. Louis Néel.

Les configurations magnétiques colinéaires, possibles dans les structures du type corindon (Fe_2O_3-α; Cr_2O_3), sont solutions d'un problème matriciel. Leurs domaines de stabilité sont délimités par des relations d'inégalité entre intégrales d'échange.

Dans le corindon (Al_2O_3-α) des réseaux de translation R (0, 0, 0; 2/3, 1/3, 1/3; 1/3, 2/3, 2/3) commencent aux points 0, 0, z; 0, 0, $1/2 + z$; 0, 0, $\bar{z}$; 0, 0, $1/2 - z$, définissant la base des cations. Les quatre sous-réseaux seront repérés par les indices respectifs $j = 1, 2, 3, 4$. Par la méthode exposée antérieurement [1] on obtient le système d'équations (1). Les quantités A, B, C, D que nous n'explicitons pas sont des fonctions trigonométriques, linéaires dans les intégrales d'échange et dépendant d'un vecteur de propagation **k**. On doit chercher la valeur propre maximale λ_{max} ($= -$ H, énergie d'échange) et les vecteurs propres $T(\mathbf{k})$ dont on déduit l'arrangement des spins $\boldsymbol{\sigma}_j(\mathbf{R})$ selon (2)

$$(1)\qquad \mathrm{M}(\mathbf{k}).\mathbf{T}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} A-\lambda & B & C & D \\ B & A-\lambda & D & C \\ C & D & A-\lambda & B \\ D & C & B & A-\lambda \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} \mathbf{T}_1 \\ \mathbf{T}_2 \\ \mathbf{T}_3 \\ \mathbf{T}_4 \end{pmatrix} = 0,$$

$$(2)\qquad \boldsymbol{\sigma}_j(\mathbf{R}) = \sum_k \mathbf{T}_j(\mathbf{k}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}.\mathbf{R}).$$

Première méthode. — Une solution évidente du système (1) est $\mathbf{T}_1 = \mathbf{T}_2$; $\mathbf{T}_3 = \mathbf{T}_4$. On en déduit une racine λ (3) qu'on maximalise par rapport à **k**. On trouve alors les modes I à IV de la figure et des tableaux I et II qui spécifient leurs énergies ($-\lambda$), vecteurs propres, directions de spins et conditions de stabilité. Ces dernières résultent de la comparaison des énergies et de la nature positive de la forme quadratique, formée par les dérivées secondes de λ (3). On peut d'ailleurs les retrouver par un procédé matriciel [1],

$$(3)\qquad \lambda = A + B + (CC^* + DD^* + CD^* + DC^*)^{\frac{1}{2}}.$$

Tableau I.

Énergie. $H = -\lambda$.	Coefficients de Néel n'.	n.	Vecteur de propagation k.	T(k). $T_1 = T_2$.	$T_3 = T_4$.	T(o) et σ. T_1	2	3	4
$\lambda_I = 6(J_0 - J_4) + J_1 - 3(J_2 - J_3) =$	$(6J_0 + J_1 + 3J_3)$	$-(3J_2 + 6J_4)$	[003]	α	α(*)	1,	-1,	1,	1
$\lambda_{II} = 6(J_0 - J_4) - J_1 + 3(J_2 - J_3) =$	$(6J_0 + 3J_2)$	$-(J_1 + 3J_3 + 6J_4)$	[003]	α	$-\alpha$(*)	1,	-1,	-1,	1
$\lambda_{III} = 6(J_0 + J_4) - J_1 - 3(J_2 + J_3) =$	$6(J_0 + J_4)$	$-(J_1 + 3J_2 + 3J_3)$	[006]	α	$-\alpha$(*)	1,	1,	-1,	-1
$\lambda_{IV} = 6(J_0 + J_4) + J_1 + 3(J_2 + J_3)$	–	–	[000]	1	1	1,	1,	1,	1

(*) $\alpha = \exp\{-2\pi i l Z\}$.

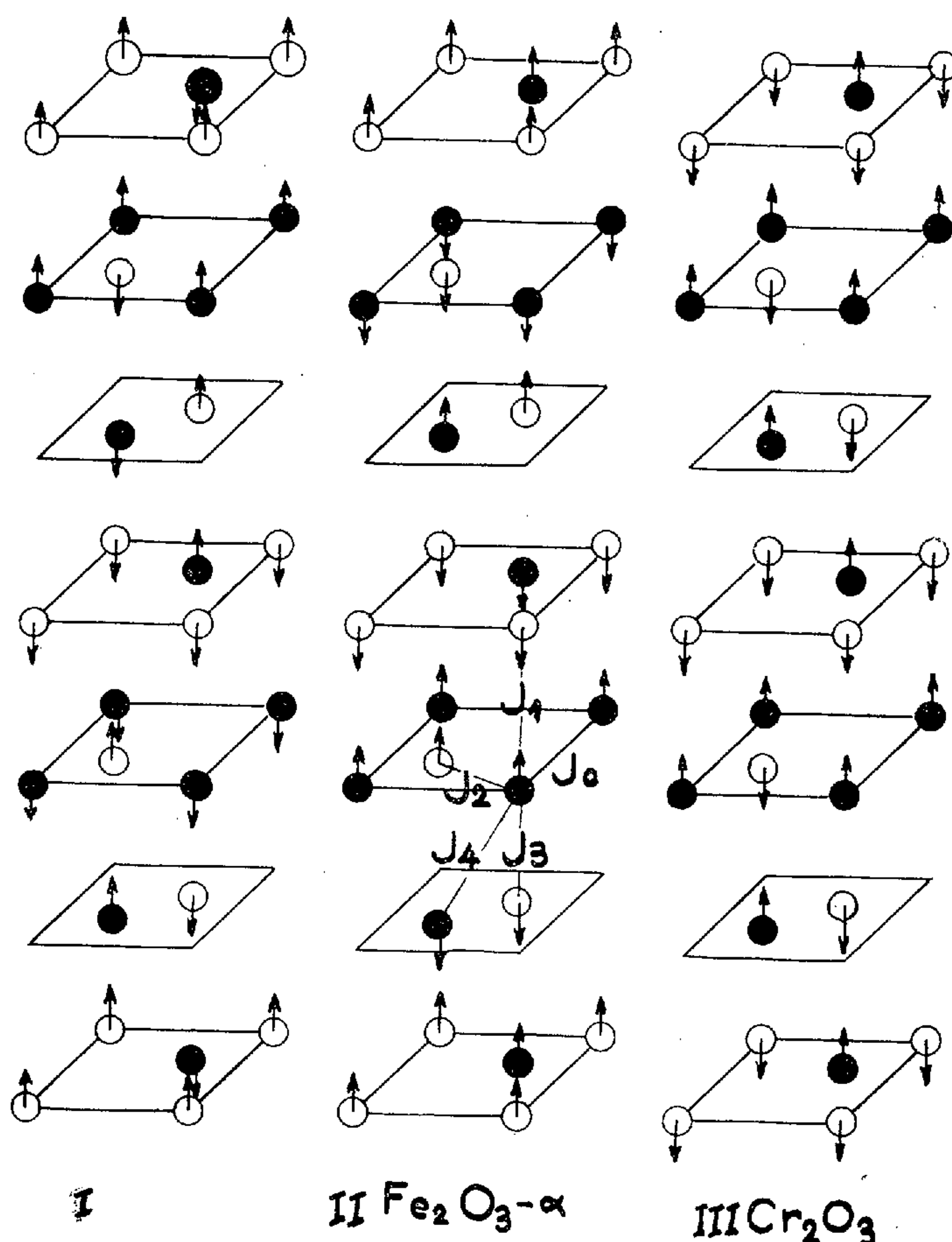
TABLEAU II.

Conditions de stabilité.

I	$J_1 + 3(J_3 - J_2) > 0;\quad 6J_0 - 2J_4 - J_2 + J_3 > 0;\quad J_2 + 2J_4 < 0$
	$2J_4(J_1 + 3J_3 - 3J_2) + J_2(J_1 + 3J_3) - 4J_1J_3 > 0;\quad J_1 + 3(J_3 - 2J_4) > 0$
II	$J_1 + 3(J_3 - J_2) < 0;\quad 6J_0 - 2J_4 + J_2 - J_3 > 0;\quad J_2 - 2J_4 > 0$
	$2J_4(J_1 + 3J_3 - 3J_2) - J_2(J_1 + 3J_3) + 4J_1J_3 > 0;\quad J_1 + 3(J_3 + 2J_4) < 0$
III	$J_1 + 3(J_2 + J_3) < 0;\quad 6J_0 + 2J_4 - J_2 - J_3 > 0;\quad J_2 - 2J_4 < 0$
	$2J_4(J_1 + 3J_2 + 3J_3) - J_2(J_1 + 3J_3) - 4J_1J_3 < 0;\quad J_1 + 3(J_3 - 2J_4) < 0$
IV	$J_1 + 3(J_2 + J_3) > 0;\quad 6J_0 + 2J_4 + J_2 + J_3 > 0;\quad J_2 + 2J_4 > 0$
	$2J_4(J_1 + 3J_2 + 3J_3) + J_2(J_1 + 3J_3) + 4J_1J_3 > 0;\quad J_1 + 3(J_3 + 2J_4) > 0$

Deuxième méthode. — On pose $\mathbf{k} = 0$ et l'on diagonalise $M(\mathbf{k})$ sous la forme $M' = U^{-1}MU$ (4) par une transformation unitaire, ce qui dans le cas présent, n'offre pas de difficulté, même pour $k \neq 0$ (²) :

$$M'(k) = \begin{pmatrix} A + B - \lambda & C + D & \ldots\ldots & \ldots\ldots \\ C^* + D^* & A + B - \lambda & \ldots\ldots & \ldots\ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & A - B - \lambda & C - D \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & C^* - D^* & A - B - \lambda \end{pmatrix}. \tag{4}$$



Les atomes ○ appartiennent aux sous-réseaux en $+z$ et $1/2 + z$, les atomes ● à ceux en $-z$ et $1/2 - z$. Le mode ferromagnétique n'est pas représenté. J_1 (2,88), J_2 (2,96), J_3 (3,36), J_4 (3,69) et J_0 (5,02) sont les intégrales d'échange. Les nombres entre parenthèses sont les distances en Å dans Fe_2O_3-α.

Tandis que la première méthode revient à étudier une seule racine sans diagonaliser M, mais en faisant varier **k**, la deuxième méthode étudie les quatre racines de M (o) et ses quatre vecteurs propres orthogonaux **T**(o) dont les composantes s'identifient d'ailleurs avec les spins [*cf.* (2) et dernière colonne, tableau I]. La deuxième méthode illustre le fait qu'on peut ramener le vecteur **k** dans la première zone de Brillouin. Naturellement les deux descriptions d'un même mode colinéaire (soit par $\mathbf{k} = 0$, soit par $\mathbf{k} \neq 0$) sont physiquement équivalentes.

On passe du mode II au mode III par la substitution $J_2 \to -J_2$; $J_4 \to -J_4$ de sorte que les modes II et III (3) diffèrent principalement par le signe de la quantité $J_2 - 2J_4$, positive dans II (Fe_2O_3-α), négative dans III (Cr_2O_3). Le mode I n'a pas encore été observé. Le mode IV ferromagnétique est improbable dans un composé ionique (4). Les exemples cités permettent de tirer les conclusions générales suivantes. Si m est le nombre de modes colinéaires différents, conservant la maille cristallographique, on a toujours $m \leq p$, p étant le nombre de sous-réseaux de Bravais [= dimension de la matrice M (**k**)]. Si dans l'expression des λ (= — énergie, tableau I) d'un antiferromagnétique on groupe les intégrales d'échange précédées du signe — en un terme n et celles précédées du signe + en un terme n', on reconnaît aisément que n et n' sont les coefficients moléculaires des sous-réseaux S_+ et S_- de Néel (5) (S_+ = somme des sous-réseaux de Bravais d'une orientation + de spins).

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 76.

(2) Les vecteurs de base de U sont $U_1 = (1, 1, 0, 0)/\sqrt{2}$; $U_2 = (0, 0, 1, 1)/\sqrt{2}$; $U_3 = (-1, 1, 0, 0)/\sqrt{2}$; $U_4 = (0, 0, -1, 1)/\sqrt{2}$. Naturellement la réduction complète de M (o) peut s'effectuer en une seule fois au moyen de la matrice dont les vecteurs de base sont les **T** (o) (dernière colonne du tableau I).

(3) C. G. Shull, W. A. Strauser et E. O. Wollan, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 333 (Fe_2O_3-α); B. N. Brockhouse, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 961 (Cr_2O_3); *cf.* Y. Y. Li, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1015; A. Iida, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 1300; I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Sol.*, 4, 1958, p. 241. La séquence des sous-réseaux est, chez ces auteurs, $00\bar{z}$; $00z$; 00, $1/2 - z$; 00, $1/2 + z$. Elle correspond à la séquence $j = 3, 1, 4, 2$ dans nos notations, imposées par la structure de la matrice M.

(4) En toute rigueur, tenant compte du couplage antisymétrique $D(S_1 \wedge S_2)$ introduit par Dzyaloshinsky (3) et négligé dans cette Note, nous trouvons que le mode Fe_2O_3 observé à $T > 260°$ K et doué d'un faible ferromagnétisme, est un mélange des configurations II et IV.

(5) L. Néel, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137; L. Néel et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 272.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Élargissement et déplacement des raies de résonance magnétique causés par le pompage optique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat** et **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Il ressort d'équations d'évolution établies dans une précédente Note que le pompage optique peut être considéré comme un processus de relaxation dans l'état fondamental et qu'il peut provoquer des déplacements des raies de résonance magnétique.

Dans une précédente Note [1] désignée dans la suite par I, un système d'équations (I, 6) a été établi, décrivant l'effet du cycle de pompage optique sur la matrice densité dans l'état fondamental. Un élément $\rho_{\mu\mu'}$ de cette matrice étant couplé uniquement aux autres éléments $\rho_{\mu''\mu'''}$ tels que $\mu'' - \mu''' = \mu - \mu'$, ces équations se divisent en groupes distincts correspondant aux différentes valeurs de $\mu - \mu'$. Une grande analogie existe donc entre ces équations et les équations de relaxation de Kubo, Tomita, Bloch, Ayant [2] décrivant l'évolution d'un ensemble de spins soumis à une interaction aléatoire avec un réseau dans les conditions du rétrécissement par le mouvement.

Écrit pour les populations ($\mu - \mu' = 0$), le système (I, 6) décrit la relaxation longitudinale causée par le pompage optique qui fait tendre les populations vers des valeurs différentes de celles de l'équilibre thermique. $A_{\mu\mu}/T_p$ s'interprète comme la probabilité par unité de temps d'absorber un photon pour un atome se trouvant dans le sous-niveau μ.

S'il existe seulement deux sous-niveaux dans l'état fondamental et par suite un seul couple $\mu\mu'$, les équations (I, 6), dont la forme est alors beaucoup plus simple, montrent que la cohérence entre μ et μ' évolue avec une constante de temps complexe.

La partie réelle de cette constante de temps est

$$-\frac{1}{2T_p}(A_{\mu\mu} + A_{\mu'\mu'}) + \frac{1}{T_p}\operatorname{Re}(A_{\mu\mu'}^{\mu\mu'}).$$

Le premier terme représente la disparition de cohérence par absorption de photons; en d'autres termes, la contribution de la relaxation longitudinale à la relaxation transversale. L'élargissement qui en résulte de la raie de résonance magnétique a été observé expérimentalement. [3].

On peut montrer que le deuxième terme est plus petit que le premier et de signe opposé. Il représente donc la fraction de cohérence qui s'est conservée au cours du cycle de pompage et qui est restituée à l'état fondamental lors de la retombée. Ce second terme a une loi de variation avec le champ magnétique analogue à celle de l'effet Hanle [4],

$$\frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\mu - \mu')^2(\omega_0 - \omega_f)^2}.$$

L'effet de retombée cohérente est donc d'autant plus important que l'écart en fréquence des transitions Zeeman de même polarisation est petit devant la largeur naturelle du niveau excité.

La partie imaginaire de la constante de temps d'évolution de $\rho_{\mu\mu'}$ est

$$-\Delta E'(A_{\mu\mu}-A_{\mu'\mu'})+\frac{1}{T_p}\,\mathrm{Im}(A^{\mu\mu'}_{\mu\mu'}).$$

Le premier terme décrit une variation de la distance en énergie des niveaux μ et μ' due à la différence de leurs self-énergies en présence du rayonnement excitateur. Cette self-énergie représente une partie de l'énergie des niveaux excités de l'atome qui est ramenée dans l'état fondamental par l'intermédiaire de transitions *virtuelles* induites par le faisceau excitateur. Notre formalisme, tenant compte uniquement du niveau de résonance, ne peut décrire l'effet des transitions virtuelles vers tous les autres niveaux excités. On peut cependant montrer que, par suite des règles de somme, l'effet de ces autres niveaux est de déplacer d'une même quantité l'ensemble des sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental. La différence des déplacements qui est la quantité intéressante, parce que seule accessible expérimentalement, est donc calculable au moyen de notre formalisme et des formules (I, 3) et (I, 4). L'observation expérimentale de cet effet qui est lié à la partie dispersive de l'indice de réfraction de la vapeur atomique est conditionné par l'obtention de sources lumineuses suffisamment intenses.

Fondamentalement différent du précédent, le second terme représente un déplacement de la transition $\mu\mu'$ dû à une transition *réelle* vers le niveau de résonance. Cet effet a une loi de variation avec le champ magnétique qui est

$$\frac{\Gamma(\mu-\mu')(\omega_0-\omega_f)}{\Gamma^2+(\mu-\mu')^2(\omega_0-\omega_f)^2}.$$

Physiquement, il est dû à la fraction des atomes qui conservent leur « cohérence » au cours du cycle de pompage optique et ramènent, par suite dans l'effet Zeeman de l'état fondamental, une partie de l'effet Zeeman de l'état excité.

Le cas de plus de deux sous-niveaux se traite de la même manière. Le coefficient de $\rho_{\mu\mu'}$ est identique au précédent; apparaissent de nouveaux termes décrivant le transfert de cohérence d'un couple $\mu''\mu'''$, tel que $\mu''-\mu'''=\mu-\mu'$, au couple $\mu\mu'$ après passage dans l'état excité.

Nous reprenons cette étude de façon plus détaillée dans un article à paraître au *Journal de Physique* où nous donnons également la valeur des signaux de détection optique (absorption et fluorescence) exprimés à partir des éléments de la matrice densité dans l'état fondamental.

(*) Séance du 19 décembre 1960.
(1) J.-P. Barrat et C. Cohen-Tannoudji, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 93.
(2) A. Abragam, *Principles of nuclear magnetism*, Oxford Press, chap. 8 (sous presse).
(3) B. Cagnac, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 863.
(4) Mitchell et Zemansky, *Resonance radiation and excited atoms*, chap. 5.

(*Laboratoire de Physique de l'École normale supérieure, 24, rue Lhomond, Paris 5e.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la transition β, interdite au premier ordre* ($3^- - 2^+$) *de l'europium 152, au moyen de corrélation entre l'électron et la polarisation du rayon* γ ($2^+ - 0^+$). Note (*) de MM. **Jean Berthier, Roland Lombard** et **Jules-Willy Sunier**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre comment se déduisent les élément de matrice, à partir de la corrélation entre le rayon β et la polarisation du rayon γ. On ajuste les valeurs des éléments de matrice afin de reproduire les résultats expérimentaux. Plusieurs groupes de valeurs sont possibles. On choisit celui qui s'accorde au mieux avec les résultats tirés de la corrélation angulaire β — γ. On constate que l'élément de matrice d'ordre le plus élevé est favorisé comme dans la transition analogue de ^{124}Sb.

Après l'étude de la transition permise ($3^- - 3^-$, $E_0 = 700$ keV), objet d'une Note précédente ([1]), que nous désignerons par I, nous donnons ici nos premiers résultats concernant la transition interdite ($3^- - 2^+$, $E_0 = 1\,480$ keV).

La fonction de corrélation $f(\theta)$, exprimant à un facteur près la probabilité de l'émission d'un rayon γ faisant un angle θ avec le rayon β, compte tenu de la polarisation du rayon γ, s'écrit encore, comme dans I :

$$f(\theta) = 1 + \tau\omega \frac{v}{c} \cos\theta,$$

avec $\tau = +1$ pour la polarisation circulaire droite et $\tau = -1$ pour la polarisation circulaire gauche.

Pour une transition permise, ω est une constante. Pour la transition interdite étudiée ici, ω dépend de l'énergie W de l'électron émis, que nous exprimons en unités $m_0 c^2$, et de l'angle θ suivant la loi

$$\omega = \frac{A_1 + B_1 \cos^2\theta}{C_1 + D_1 \cos^2\theta},$$

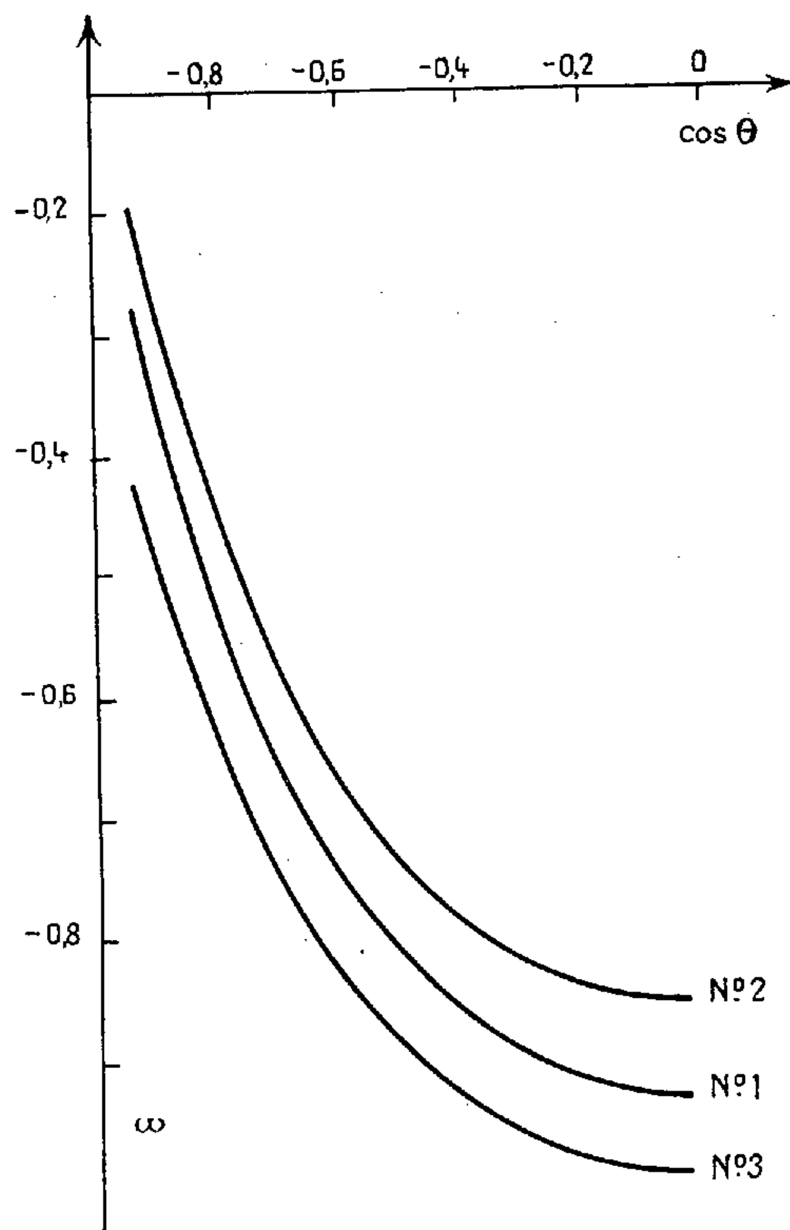
A_1, B_1, C_1 et D_1 sont des fonctions connues de W et des éléments de matrice relatifs à la transition.

Il est commode d'exprimer ces éléments de matrice avec les notations introduites par Kotani ([2]). La paire électron-neutrino emportant un moment supérieur ou égal à l'unité, les éléments de matrice d'ordre 0 sont nuls. Seuls sont à considérer les éléments de matrice d'ordre 1 (Y, x, u, d'après Kotani) et d'ordre 2 ($z = 1$ dans la normalisation de Kotani), les ordres supérieurs donnant des contributions négligeables.

La fonction ω varie peu avec l'énergie W de l'électron. Nous l'avons calculée pour une énergie moyenne $\overline{W} = 3{,}3$ et nous la représentons (*figure*) dans trois cas particuliers définis par trois groupes de valeurs des paramètres Y, x, u.

Nos mesures effectuées par la méthode expérimentale décrite en I ont porté sur deux intervalles d'angle : 1°, $20^\circ \leqq \psi < 48^\circ 30$ et 2°, $48^\circ 30 \leqq \psi \leqq 85^\circ$.

Pour chaque groupe d'éléments de matrice, nous calculons la différence relative du nombre de coïncidences $\beta - \gamma$ en renversant le sens du champ magnétique dans la géométrie de notre appareil. Notre calcul tient compte



Courbes ω.

non seulement des directions des rayons γ et du degré de magnétisation du fer, mais aussi des dimensions finies du détecteur β. Nous comparons la valeur ainsi calculée à celle fournie par l'expérience.

La forme analytique de ω nous laisse le choix entre deux groupes de valeurs attribuables aux paramètres x, u, Y :

soit $Y = 0{,}3$ et $x = u = 0$;

soit $Y = 0{,}7$, $x = 0{,}25$ et $u = -0{,}07$.

$$\text{N}^\circ\ 1 : \quad \omega = \frac{-0{,}900 + 0{,}446(5\cos^2\theta - 3)}{2{,}224 - 0{,}468(3\cos^2\theta - 1)};$$

$$\text{N}^\circ\ 2 : \quad \omega = \frac{-0{,}842 + 0{,}485(5\cos^2\theta - 3)}{2{,}510 - 0{,}540(3\cos^2\theta - 1)};$$

$$\text{N}^\circ\ 3 : \quad \omega = \frac{-1{,}034 + 0{,}416(5\cos^2\theta - 3)}{2{,}112 - 0{,}444(3\cos^2\theta - 1)}.$$

$\overline{W} = 3{,}3$, $z = 1$, $Y = 0{,}7$.

N° 1 : $x = 0{,}25$, $u = -0{,}07$;

N° 2 : $x = 0{,}3$, $u = -0{,}1$;

N° 3 : $x = 0{,}2$, $u = -0{,}05$.

J. W. Sunier et P. Debrunner ([3]) ont mesuré la corrélation angulaire entre la direction de l'électron et la direction du photon quelle que soit la polarisation de ce dernier. Leurs mesures s'interprètent à l'aide des coefficients suivants :

$$Y = 0,68 \pm 0,12; \quad x = 0,14 \pm 0,06; \quad u = -0,015 \pm 0,015$$

qui font porter notre choix sur notre second groupe de valeurs.

Nos résultats expérimentaux sont représentés au mieux par une courbe intermédiaire entre ω_1 et ω_3 correspondant aux valeurs :

$$\boxed{z = 1; \quad Y = 0,7; \quad x = 0,23 \pm 0,02; \quad u = -0,06 \pm 0,01.}$$

L'élément de matrice d'ordre le plus élevé ($\lambda = 2$) est le plus important. Il en était déjà ainsi pour la transition permise ([1]). Aucune règle d'interdiction connue ne prévoit simplement ce résultat. En effet, la disposition des couches ne permet pas l'application de l'interdiction *j*. D'autre part, le noyau initial ^{152}Eu est fortement déformé et présente un spectre de rotation ($K = 3$) alors que le noyau final ^{152}Gd est sphérique et n'a pas de niveaux de rotation.

Les transitions que nous avons étudiées sont analogues à celles de ^{124}Sb (transition permise $3^- - 3^- - 2^+$; transition interdite $3^- - 2^+ - 0^+$). De récentes mesures ([4]) et ([5]) donnent, pour la transition interdite

$$z = 1; \quad Y = 0,4; \quad x = 0,05; \quad u = -0,01.$$

Dans ce cas également, l'élément de matrice de l'ordre le plus élevé est favorisé.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

([1]) J. Berthier, P. Debrunner, M. Lambert et R. Lombard, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1065.

([2]) T. Kotani, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 796; *cf.* également : T. Kotani et M. Ross, *Progr. Theor. Phys.*, 20, 1958, p. 643; *Phys. Rev. Let.*, 1, 1958, p. 140; *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 622.

([3]) J. W. Sunier et P. Debrunner, *Nuclear Physics*, 19, 1960, p. 62.

([4]) R. M. Steffen, *Phys. Rev. Let.*, 4, 1960, p. 290.

([5]) G. Hartwing et H. Schopper, *Phys. Rev. Let.*, 4, 1960, p. 293.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la diffusion inélastique de particules α de 44 MeV par le calcium 40.* Note (*) de MM. **Jean Saudinos, René Beurtey, Philippe Catillon, Robert Chaminade,** Mlle **Monique Crut,** Mme **Henriette Faraggi,** MM. **André Papineau** et **Jacques Thirion,** présentée par M. Francis Perrin.

L'étude de la diffusion inélastique ^{40}Ca (α, α′) montre que les niveaux excités de façon préférentielle sont de parité négative, conformément aux suggestions de G. Brown.

Une étude des niveaux excités dans la diffusion inélastique des particules α de 44 MeV sur ^{40}Ca a été entreprise sur une suggestion de G. Brown. En effet, Brown envisage (1) que lors d'une réaction du type ^{40}Ca (α, α′) seuls les niveaux de parité impaire seraient excités.

On a utilisé le faisceau de particules α de 44 MeV du cyclotron de Saclay. Les cibles obtenues par évaporation sous vide de calcium naturel (97 % ^{40}Ca), d'épaisseur ∼ 4 mg/cm², contenaient un peu d'oxygène, donnant naissance dans le spectre d'énergie des particules diffusées à des pics facilement identifiables. Le dispositif expérimental de détection, basé

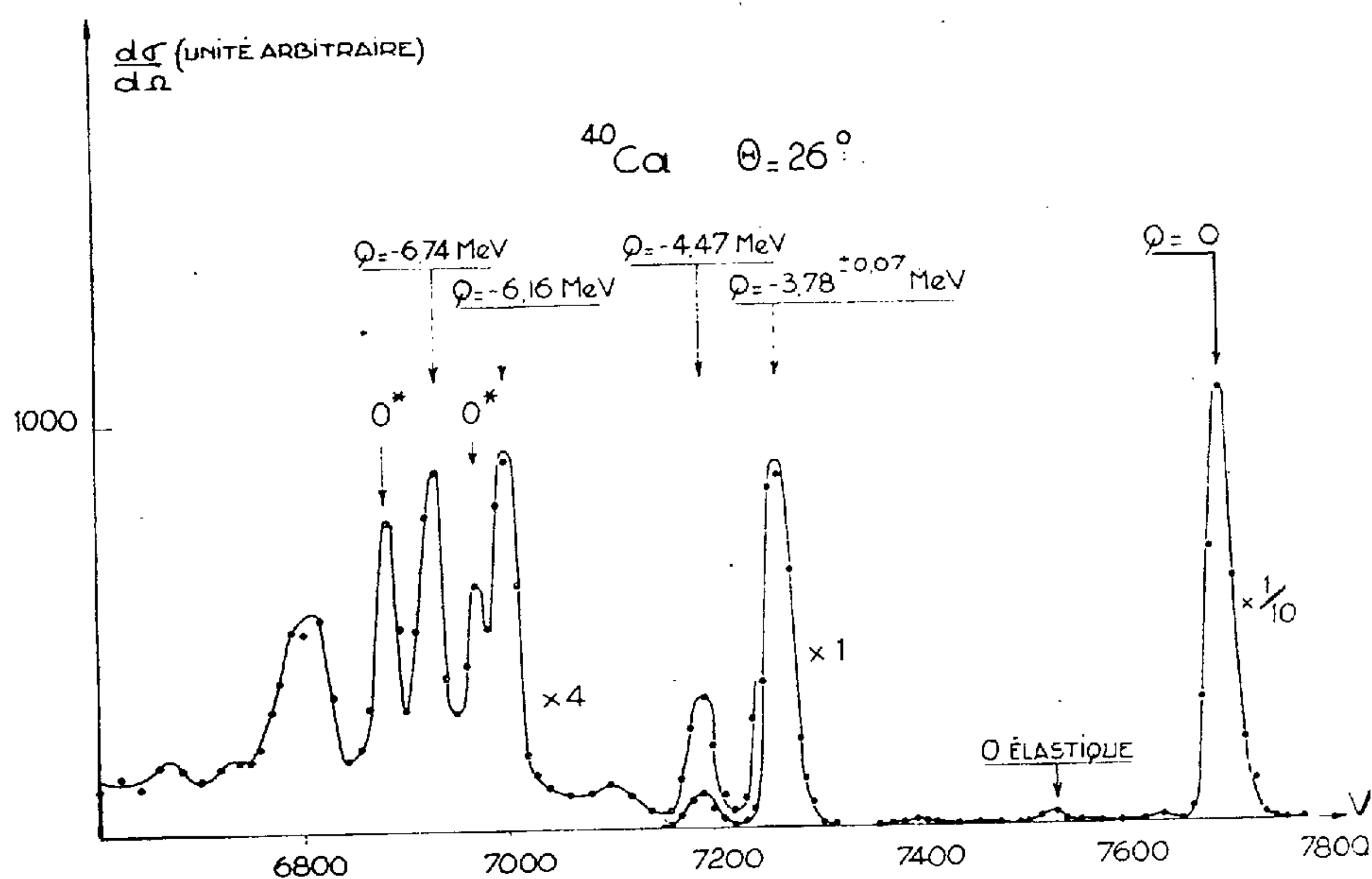


Fig. 1.

sur l'analyse magnétique des particules diffusées sera décrit en détail ultérieurement (2). La résolution globale en énergie est de 6/1000e. Un spectre typique est donné sur la figure 1. On constate l'excitation de niveaux à 3,78, 4,47, 6,16 et 6,74 MeV, les énergies étant connues à ± 0,07 MeV (écart quadratique moyen). Les distributions angulaires des particules α abandonnant le noyau dans ces différents états d'excitation sont données sur les figures 2, 3 et 4.

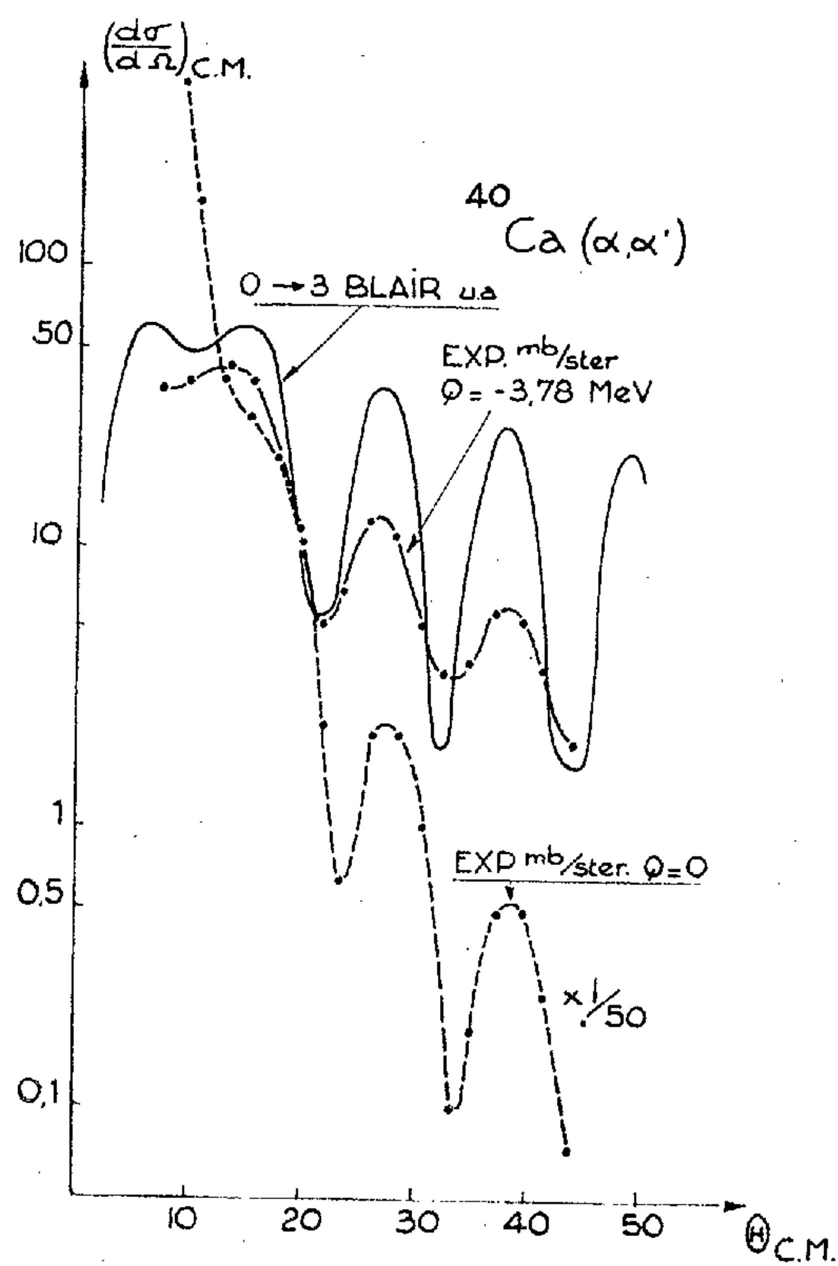


Fig. 2.

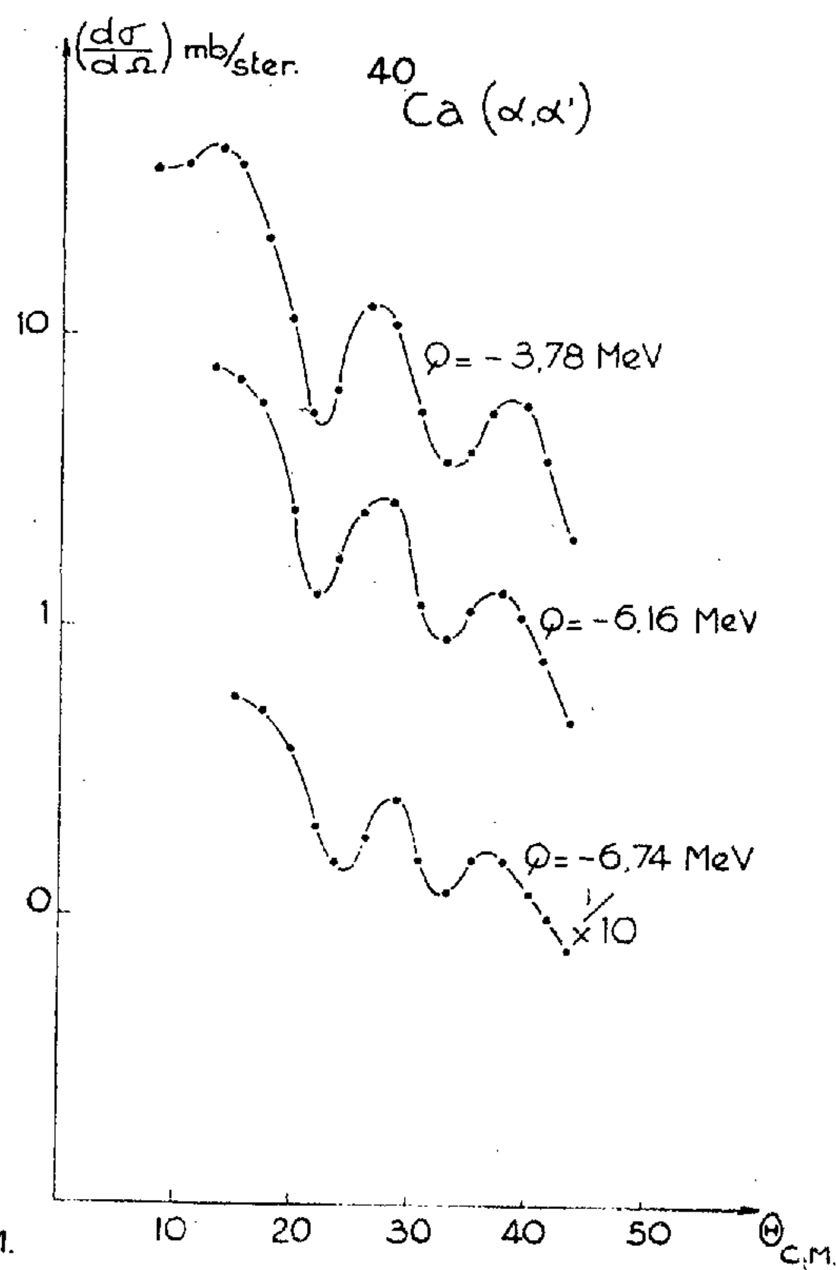


Fig. 3.

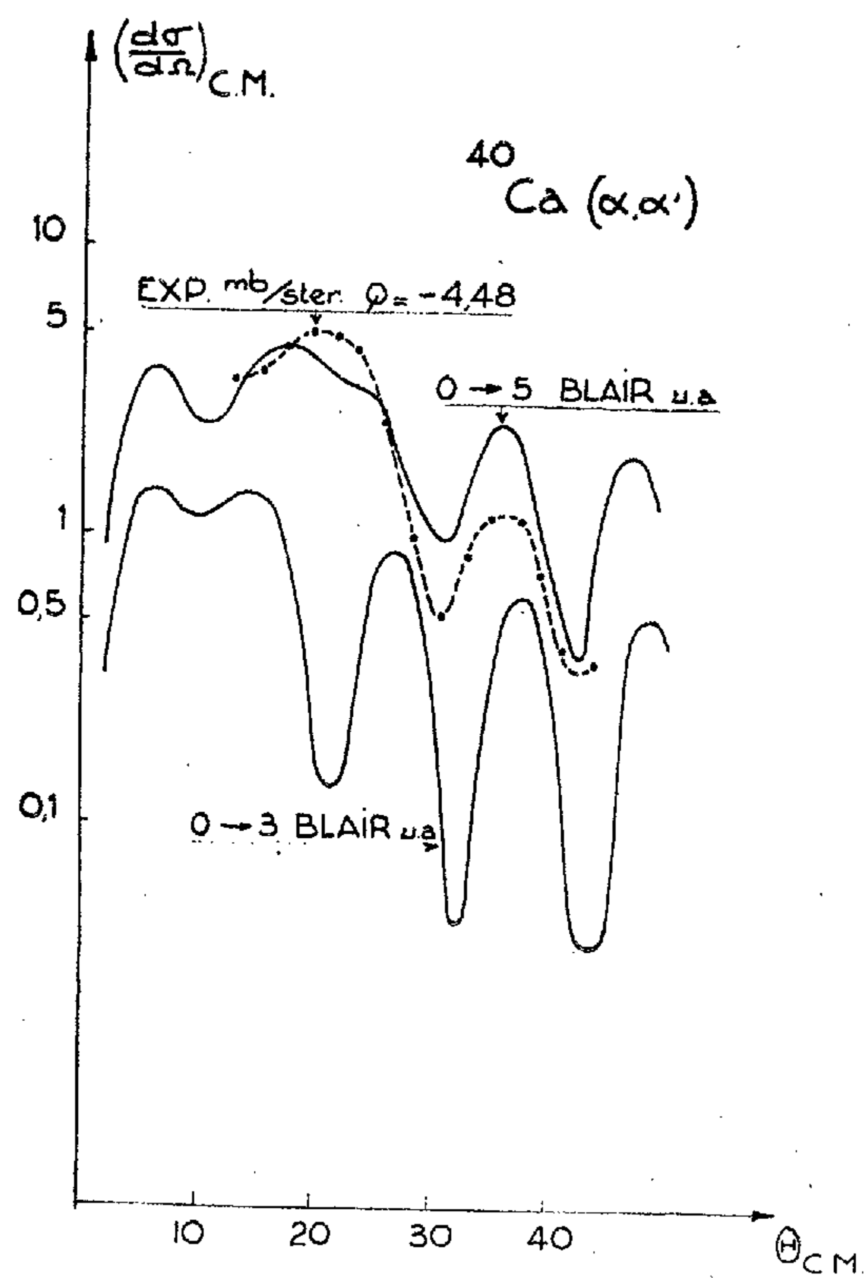


Fig. 4.

Ces énergies sont en accord avec celles données par Braams (3) pour les premiers niveaux de ^{40}Ca [3,35 (0^+); 3,73 (3^-); 3,90; 4,48]. Il ne semble pas que nous excitions le niveau 0^+ à 3,35 MeV.

De la largeur expérimentale et de la position du pic à 3,73 MeV, on conclut que le niveau à 3,9 MeV est peu ou pas excité. Les niveaux entre 4,48 et 6,1 MeV sont peu ou pas excités.

Nous avons essayé d'interpréter ces distributions angulaires à l'aide de la théorie de la diffusion inélastique diffractionnelle de Blair (4). En négligeant l'influence du potentiel coulombien, on obtient pour les sections efficaces correspondant aux transitions ($0^+ \to 3^-$) et ($0^+ \to 5^-$) les relations :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{C.M.}}(0^+ \to 3^-) \sim \frac{1}{8}\left[3J_1^2\left(2kR\sin\frac{\theta}{2}\right) + 5J_3^2\left(2kR\sin\frac{\theta}{2}\right)\right],$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{C.M.}}(0^+ \to 5^-) \sim \frac{1}{128}\left[30J_1^2\left(2kR\sin\frac{\theta}{2}\right) + 35J_3^2\left(2kR\sin\frac{\theta}{2}\right) + 65J_5^2\left(2kR\sin\frac{\theta}{2}\right)\right],$$

où θ est l'angle de diffusion dans le système du centre de masse k le nombre d'onde de la particule incidente et R le rayon d'interaction.

Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 4.

Résultats. — Utilisant un rayon $R = 6{,}72\,f$ déduit de la courbe de diffusion élastique, on constate que :

1° la distribution angulaire des α excitant le niveau à 3,7 MeV donne un bon accord avec la courbe théorique correspondant à la transition $0 \to 3^-$. Nos résultats ne sont pas incompatibles avec ceux de Shook (6) si l'on admet que, par suite d'une calibration inexacte en énergie, la distribution angulaire et la corrélation qu'il a étudiées sont associées à l'ensemble (3,7 + 4,48) MeV, le 3,7 MeV étant prépondérant. L'attribution du spin 3^- est déjà connue par diffusion inélastique d'électrons (5).

2° Les oscillations de la distribution angulaire des particules associée au niveau à 4,48 MeV tendent à se mettre en phase avec les précédentes quand l'angle de diffusion augmente, semblant indiquer une parité négative. Par ailleurs l'allure générale est en accord avec la courbe relative à ($0^+ \to 5^-$). Toutefois, nous n'avons aucune raison d'exclure la possibilité d'un 1^-.

3° Les niveaux excités à 6,16 et 6,74 MeV sont de parité négative vraisemblablement 3^- si l'approximation du modèle de Blair reste valable pour 6 à 7 MeV d'excitation.

Il semble donc que, conformément à l'hypothèse de Brown, les niveaux préférentiellement excités dans la diffusion ^{40}Ca (α, α') soient de parité négative.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) G. E. Brown, J. A. Évans et D. J. Thouless (à paraître).
(2) J. Saudinos (à paraître).
(3) C. M. Braams, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1764.
(4) J. S. Blair, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 928.
(5) R. H. Helm, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1466.
(6) G. B. Shook, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 310.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay.*)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique nucléaire par contact thermique entre des systèmes de spins.* Note (*) de MM. **Maurice Goldman** et **André Landesman**, présentée par M. Francis Perrin.

Une nouvelle méthode de polarisation dynamique nucléaire est étudiée. Elle permet de réaliser, dans le paradichlorobenzène, des polarisations de protons huit fois plus grandes que le maximum prévu par la théorie dans la méthode de « l'effet solide ».

Théorie. — A. Abragam et W. G. Proctor [1] montrent qu'il est possible d'effectuer un échange d'énergie entre deux systèmes de spins, par l'établissement d'une température de spin commune, lorsqu'on rend la séparation de leurs niveaux d'énergie comparable à leur énergie d'interaction.

A. G. Redfield [2] montre, d'autre part, que le concept de température de spin est applicable dans un référentiel tournant convenablement choisi, lorsqu'on soumet un système de spins à un champ de radiofréquence proche d'une de ses fréquences de résonance. Dans ce référentiel tournant, les niveaux paraissent rapprochés, et leur séparation devient de l'ordre de leur largeur, due aux interactions entre spins.

L'utilisation d'un champ de radiofréquence permet ainsi de rapprocher artificiellement les niveaux d'un système de spins et de réaliser les conditions d'un mélange thermique avec un second système de spins.

Nous effectuons un tel mélange thermique dans le paradichlorobenzène entre certains niveaux de spin des noyaux de chlore ^{35}Cl, qui ont un temps de relaxation T_1 court, et ceux des protons qui ont un temps T_1 long.

1. *a.* Si l'on soumet un cristal de paradichlorobenzène placé en champ nul, à un champ de radiofréquence $2\,H_1 \cos \omega t$, de fréquence proche de la fréquence de résonance quadrupolaire Ω du chlore, il s'établit, dans le référentiel tournant, une température de spin T_S parmi les niveaux d'énergie de l'hamiltonien efficace, qui contient les interactions dipolaires des chlores et des protons. Si T_0 est la température du réseau, on peut montrer que la température de spin atteint une valeur d'équilibre T_S, donnée par la formule

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_0}\,\frac{\Omega(\Omega-\omega)}{(\Omega-\omega)^2+\lambda^2\gamma_{Cl}^2 H_1^2+\gamma_{Cl}^2 H_L^2}, \tag{1}$$

où γ_{Cl} est le rapport gyromagnétique du chlore, λ est un coefficient de l'ordre de l'unité dépendant du mécanisme de relaxation, H_L est un champ local dépendant des interactions dipolaires et du mécanisme de relaxation.

Cette température présente deux extremums de signes opposés.

$$\left|\frac{T_0}{T_S}\right|_{max} \simeq \frac{\Omega}{2\gamma_{Cl} H_L} \qquad \text{si} \quad H_1 \ll H_L.$$

Le système des protons se trouve donc à cette température T_S dans un champ local H_P [1] qui est comparable à H_L. Lorsqu'on applique ensuite un champ magnétique de façon isentropique, cette température augmente et devient égale à T_0 pour un champ H_0 tel que

$$(2) \qquad \frac{T_0}{T_S} \simeq \frac{H_0}{H_P} = \frac{\Omega}{2\gamma_{Cl} H_L} \qquad \text{soit} \quad H_0 = \frac{H_P}{2H_L}\frac{\Omega}{\gamma_{Cl}}.$$

La polarisation des protons dans ce champ H_0 à la température T_0 est à comparer avec celle qu'on peut atteindre par effet solide, décrite de la même façon par un champ

$$H_S = \frac{\Omega}{\gamma_P} = 8150 \text{ gauss} = H_0 \frac{2H_L}{H_P}\frac{\gamma_{Cl}}{\gamma_P}.$$

Comme $H_L/H_P \sim 1$ et que $\gamma_{Cl}/\gamma_P = 0{,}1$ on voit que $H_S < H_0$ et que la polarisation obtenue par la nouvelle méthode peut être plusieurs fois celle de l'effet solide.

b. En irradiant le cristal dans un champ magnétique h assez faible pour que le contact thermique subsiste entre chlores et protons, on peut encore augmenter la polarisation obtenue; dans ce cas :

$$(3) \qquad H_0 = \frac{\sqrt{H_P^2 + h^2}}{2H_L}\frac{\Omega}{\gamma_{Cl}}.$$

2. Si l'on opère dans un champ magnétique suffisamment élevé pour détruire le contact thermique entre chlores et protons, on peut rétablir ce contact en appliquant un second champ h_1 tournant à une fréquence distante de $\gamma_P \delta$ de la fréquence de Larmor des protons.

Les protons se trouvent alors dans un champ efficace $h_{eff} = \sqrt{h_1^2 + \delta^2}$. La formule (3) devient

$$(4) \qquad H_0 = \frac{\sqrt{H_P'^2 + h_{eff}^2}}{2H_L'}\frac{\Omega}{\gamma_{Cl}}.$$

Les champs locaux H'_P et H'_L intervenant ici sont du même ordre de grandeur que H_P et H_L.

Expériences. — Les expériences sont réalisées sur des monocristaux de paradichlorobenzène à la température de 77° K. Le signal des protons est observé par passage rapide à 94 gauss. Le signal obtenu en polarisant l'échantillon à 300° K dans un champ de 1800 gauss permet de calibrer l'appareillage à 20 % près.

Nous obtenons les résultats suivants :

1. *Expériences de simple irradiation.* — *a*. $h = 0$: la polarisation obtenue correspond à un champ $H_0 = 25\,000$ gauss.

b. $h = 5$ gauss : $H_0 = 65\,000$ gauss.

2. *Expériences de double irradiation au voisinage de* 94 gauss :

$\delta = 0$: $H_0 = 9\,000$ gauss,

$\delta = 3$ gauss : $H_0 = 50\,000$ gauss.

Des expériences sont en cours, afin de réaliser, au moyen d'autres composés, des polarisations nucléaires plus importantes.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) A. ABRAGAM et W. G. PROCTOR, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1441.

(2) A. G. REDFIELD, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.

(3) A. ABRAGAM et W. G. PROCTOR, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.

(4) A. LANDESMAN, *Phys. and Chem. of Solids* (sous presse).

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Hétérodiffusion des ions chlorure et iodure dans quelques halogénures alcalins polycristallins.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Beaumont** et **Jean Cabané**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit les résultats obtenus pour la diffusion de Cl^- ou I^- dans KI, KCl, NaCl monocristallins. En utilisant la même méthode, nous avons poursuivi cette étude avec des agrégats polycristallins obtenus par frittage de poudre. La compacité des échantillons a été contrôlée en mesurant la densité. Celle-ci était toujours très proche de la densité maximale (soit 98 à 99 % de la densité du monocristal).

Dans le cas de Cl^- dans KI, les courbes qui représentent les variations du logarithme de l'activité en fonction du carré de la profondeur de pénétration sont des droites; elles permettent de calculer un coefficient de diffusion qui est plus élevé que celui obtenu pour le monocristal à la même température (1,8 fois plus grand pour des grains de 100 μ).

Par contre, pour I^- dans NaCl ou KCl, ces courbes ne sont pas des droites comme le montre la figure 1 sur laquelle nous avons porté également en pointillé la droite relative à la diffusion dans un monocristal à la même température et pendant le même temps.

Pour suivre la répartition des ions radioactifs en fonction de la profondeur de pénétration, nous avons effectué des autoradiographies sur des échantillons au cours du découpage. La figure 2 représente des clichés obtenus avec un échantillon de KCl après des découpages successifs de 3/100e en 3/100e de millimètre. L'apparition progressive des joints des grains montre que la diffusion de I^- au voisinage des surfaces intercristallines est plus importante que la diffusion en volume. Nous avons observé ce phénomène dans tout le domaine de température étudié.

D'une manière générale, on peut dire que la vitesse de pénétration des ions iodure ou chlorure est toujours plus grande dans un polycristal que dans un monocristal; cet accroissement, dû à la présence de surfaces intercristallines, faible pour l'ion chlorure, est très grand pour l'ion iodure. Dans ce cas, la contribution de la diffusion intergranulaire à la pénétration des ions radioactifs est tellement importante que la répartition de ces ions en fonction de la profondeur ne suit plus une loi simple (*fig.* 1).

Il est intéressant de faire la comparaison entre ces résultats et ceux obtenus par Laurent [2] pour l'autodiffusion dans des échantillons polycristallins présentant une même grosseur de grains. L'accroissement du coefficient d'hétérodiffusion de Cl^- dans KI que nous avons constaté quand on passe d'un monocristal à un polycristal, est du même ordre de grandeur que celui observé par Laurent pour l'autodiffusion de Cl^-

dans K Cl ou Na Cl. Il ne semble donc pas exister de différence appréciable entre l'autodiffusion et l'hétérodiffusion pour ce qui est de l'accélération consécutive à l'introduction de joints de grains. Si l'on compare, d'autre part, la diffusion de Cl^- à celle de I^- dans un même solide KI, KCl ou NaCl, on peut dire que la diffusion intergranulaire d'un anion de grande dimension comme I^- est toujours supérieure à celle d'un anion de plus faible dimension comme Cl^-, quel que soit le milieu de diffusion.

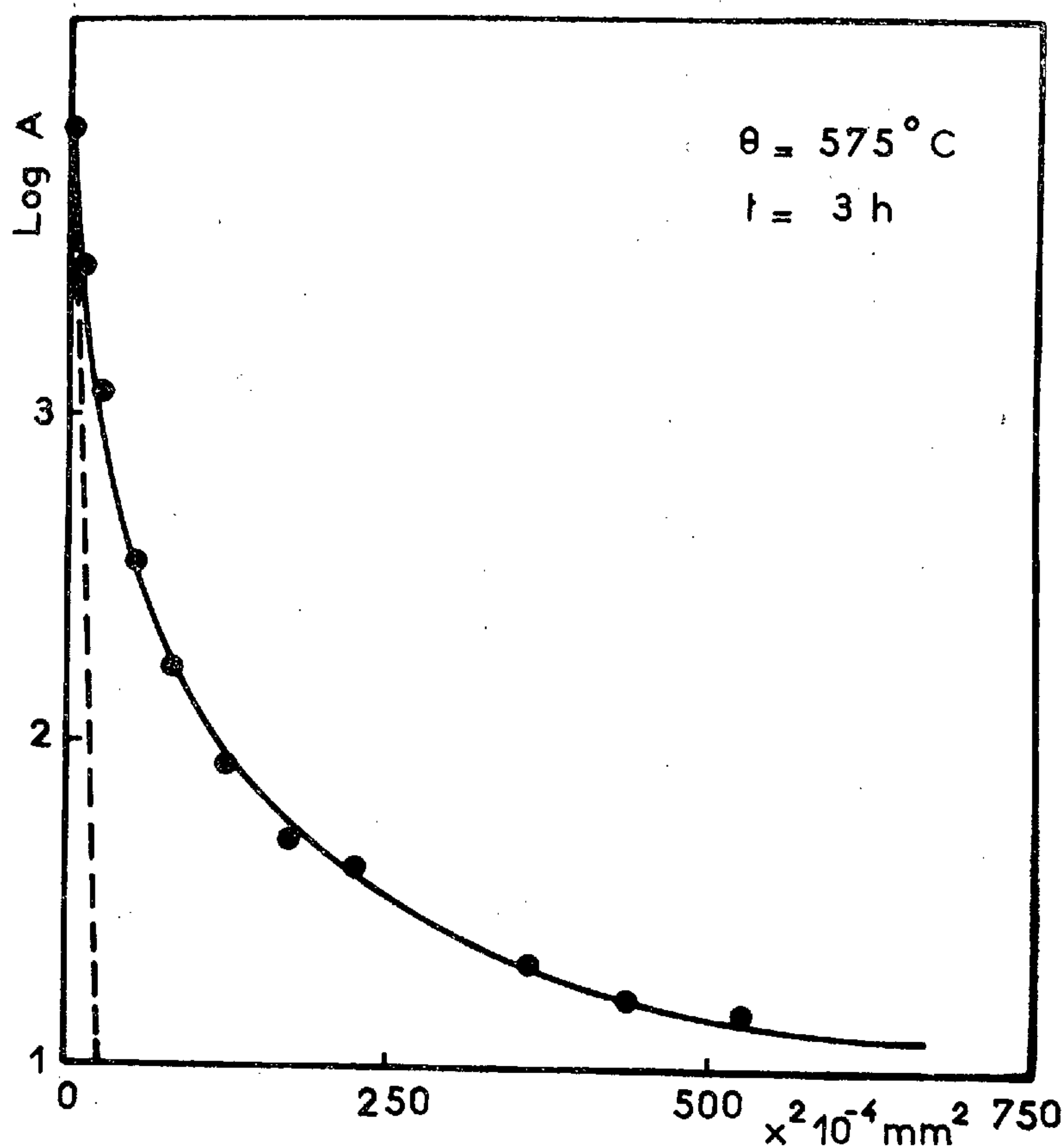


Fig. 1. — Courbe de diffusion de I^- dans KCl polycristallin; en pointillé diffusion dans KCl monocristallin.

En ce qui concerne les cations, le volume de l'ion diffusant est également déterminant du comportement vis-à-vis des joints des grains. C'est ce que Laurent (²) a observé pour les ions Na^+, K^+, Cs^+ dans le cas de l'autodiffusion et ceci semble être également valable pour l'hétérodiffusion. En effet, pour un petit cation Na^+, nous n'avons pas constaté de diffusion accrue aux joints des grains de polycristaux de KI. Au contraire dans le cas d'un ion plus volumineux, Cs^+ diffusant dans NaCl, Laurent (³) a mis en évidence une diffusion intergranulaire préférentielle qui accroît considérablement la vitesse de pénétration.

L'ensemble de ces résultats obtenus pour l'hétérodiffusion, nous permet de reprendre en l'étendant, le rapprochement fait par Laurent et Bénard [4] pour l'autodiffusion entre la polarisabilité des ions, propriété liée à leur

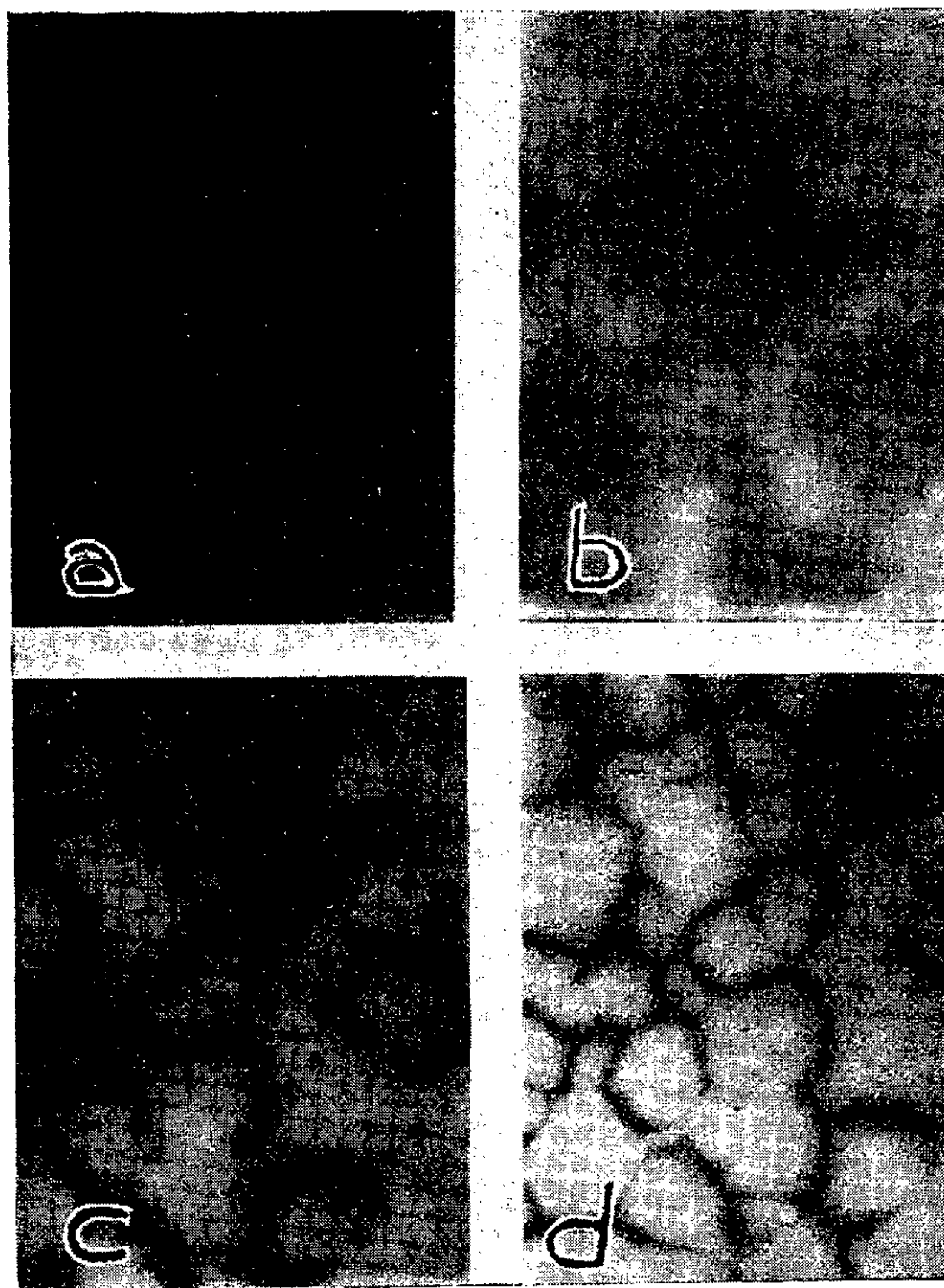


Fig. 2. — Autoradiographie (× 10) de I^- dans KCl polycristallin après traitement de diffusion à 600° C pendant 10 h.
Profondeur de pénétration : *a*, 3/100e, *b*, 6/100e, *c*, 9/100e et *d*, 12/100e de millimètre.

dimension, et l'influence des surfaces intercristallines sur leur mobilité : plus un ion est polarisable, plus sa diffusion se trouve accrue au voisinage des joints des grains.

(*) Séance du 4 janvier 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 113.
(2) J.-F. Laurent, *Thèse*, Paris, 1958.
(3) J.-F. Laurent, Communication personnelle.
(4) J.-F. Laurent et J. Bénard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1204.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie minérale,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Piles à phases liquides opposant le sodium au potassium.* Note de Mme **Monique Dupeyrat**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On réalise des piles sur le schéma suivant : Ag/AgCl/KCl 1M/NaCl nM/phase organique/KCl nM/KCl 1M/AgCl/Ag. Quand la phase organique est une solution nitrobenzénique d'acide laurique ou de céphalines animales, on mesure une f. é. m. de quelques dizaines de millivolts, le pôle positif étant du côté du sodium.

Dans une Note antérieure (1), nous avons signalé les recherches que nous avions entreprises sur un type de piles à phases liquides, ayant pour constituants des solutions de bromure d'alkyltriméthylammonium dans l'eau et dans le nitrobenzène. Il nous faut préciser que, depuis lors, les faits nous ont conduite à abandonner l'hypothèse interprétative que nous suggérions. En effet, si l'on prend une série de précautions très rigoureuses afin d'éliminer du système toute trace d'ions autres que l'anion Br^- et le cation à longue chaîne, la f. é. m. de la pile se réduit au seul potentiel de diffusion. Les résultats indiqués dans cette Note antérieure sont valables si les solutions aqueuses contiennent une certaine quantité, même très petite, d'un autre sel comme KBr dissous à même concentration dans les deux compartiments. Dans ces conditions la f. é. m. de la pile s'explique par un potentiel de distribution auquel le potentiel de diffusion s'ajoute algébriquement.

Le travail que nous présentons aujourd'hui a pour objet l'étude d'une autre catégorie de piles à phases liquides, dont les phases aqueuses sont essentiellement une solution de sel de sodium dans l'un des compartiments, une solution de sel de potassium de même concentration molaire dans l'autre, la composition de la phase organique variant suivant les cas.

a. Systèmes dans lesquels le solvant organique est le nitrobenzène. — Nous avons procédé de la même façon que dans notre précédent travail en amenant respectivement à l'équilibre de partage des solutions aqueuses de chlorure de sodium et de chlorure de potassium à même concentration molaire avec une solution d'acide laurique dans le nitrobenzène. On introduit ensuite les couples de solutions ainsi préparées dans les branches du tube en U à robinet. Chaque phase aqueuse est reliée par l'intermédiaire d'un pont de gélose à KCl 1 M, muni d'un tube de garde, à une solution saturée de KCl dans laquelle plonge une électrode réversible au calomel. Les électrodes sont réunies respectivement aux bornes d'un millivoltmètre enregistreur de grande résistance d'entrée.

On mesure une force électromotrice qui se stabilise plus ou moins rapidement; le pôle positif est du côté du sodium. Avec des solutions aqueuses NaCl et KCl 5.10^{-2} M et une solution nitrobenzénique d'acide laurique 5.10^{-3} M, elle a pour valeur 50 mV environ.

Nous avons constitué une pile du même type en remplaçant la solution d'acide laurique par une solution de céphalines animales. Dans les mêmes

conditions que précédemment on mesure une f. é. m. de 26 mV avec des solutions aqueuses 5.10^{-2} M et une solution de céphalines $2,5.10^{-4}$ M, le pôle positif étant du côté du sodium.

Enfin un système analogue constitué à partir d'une solution nitrobenzénique de bromure de lauryltriméthylammonium 5.10^{-3} M a donné une f. é. m. nulle avec des solutions aqueuses 5.10^{-2} M.

b. Systèmes dans lesquels le solvant organique est le butanol. — Ayant eu connaissance, au IIIe Congrès international de la Détergence de Cologne [2], des travaux de Schulman et Rosano, nous avons effectué des mesures analogues en utilisant comme solvant organique le butanol.

Pour des solutions de NaCl, de KCl, et d'acide laurique ayant mêmes concentrations que celles de la série précédente, nous trouvons une f. é. m. nulle. La pile constituée par des solutions de céphalines dans l'alcool butylique 10^{-2} M et des solutions aqueuses 5.10^{-2} M a une f. é. m. de 10 mV, le pôle positif étant du côté du sodium.

On peut penser que la f. é. m. des piles décrites ici est susceptible de s'interpréter, comme dans le cas précédent, à partir des potentiels de distribution; elle serait liée au fait que le coefficient de partage entre les phases aqueuse et organique n'est pas le même pour les ions K^+ et pour les ions Na^+.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 102.

(2) *Recueil des Conférences du IIIe Congrès international de la Détergence*, septembre 1960 (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie-Physique*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude thermomagnétique de quelques sels minéraux neutres et basiques de cuivre.* Note (*) de MM. **Pierre Escoffier** et **Jean Gauthier**, présentée par M. Paul Pascal.

On a réalisé l'étude thermomagnétique d'un grand nombre de sels minéraux neutres et basiques de cuivre à l'état solide microcristallin.

Soit χ le coefficient d'aimantation d'un composé cuivrique de formule Cu_xA_y et de masse molaire M. On définit son coefficient d'aimantation molaire χ_M et son coefficient d'aimantation atomique χ_{Cu} par les relations

$$\chi_M = \chi M, \qquad \chi_{Cu} = \frac{\chi_M - D}{x},$$

D est la correction diamagnétique calculée en faisant la somme du diamagnétisme sous-jacent de l'ion cuivrique et du diamagnétisme des autres ions [1].

Cette étude a été faite de 78 à 300° K dans un appareil décrit par ailleurs [2], [3].

Rappelons que la loi de Curie-Weiss s'exprime par la relation $\chi_{Cu} = C/(T-\theta)$ où C est la constante de Curie-Weiss et θ la température de Curie-Weiss. Pour chaque composé, l'intervalle de température mentionné dans le tableau I est celui dans lequel il suit la loi ci-dessus.

TABLEAU I.

	C.	θ.	Intervalle de température.	Observations.
A. — *Températures de Curie-Weiss pratiquement nulles.*				
$CuSO_4$, $5H_2O$ (*a*)	0,47	− 2	78° < T < 300° K	De Haas, Gorter [4] : 0,47 ; −1
Cu_2SO_3, $CuSO_3$, $2H_2O$	0,47	− 1	»	Calcul fait par rapport au cuivre bivalent seul
$Cu(NO_3)_2$, $3H_2O$	0,48	− 8	»	
$Cu(ClO_3)_2$	0,45	+ 2	»	Mesure effectuée sur un sel de formule $Cu(ClO_3)_2$, $3{,}8H_2O$, et recalculée pour le sel anhydre
$Cu(BrO_3)_2$, $2H_2O$	0,465	− 5	»	On peut admettre que ces composés suivent la loi de Curie : $\chi_{Cu} = C/T$
$Cu(NO_3)_2$, $3Cu(OH)_2$	0,43	− 3	»	
$Cu(NO_2)_2$, $3Cu(OH)_2$	0,43	− 3	»	
$CuSO_4$, $2Cu(OH)_2$	0,46	− 6	»	
B. — *Températures de Curie-Weiss faiblement négatives.*				
$CuSO_4$, H_2O (*a*)	0,48	− 19	78° < T < 300° K	Birch [5] : 0,50 ; −21
$CuCl_2$, $2H_2O$ (*a*)	0,47	− 24	»	Perakis [6] : 0,50 ; −25

	C.	θ.	Intervalle de température.	Observations.
$CuF_2, 2H_2O$ (*a*)	0,49	— 37	$78^\circ < T < 300^\circ K$	Bozorth, Nielsen [7] : 0,46; —37 calculés pour χ_M et non χ_{Cu}
$Cu(BrO_3)_2, 3Cu(OH)_2, H_2O$	0,46	— 17	»	
$CuBr_2, 3Cu(OH)_2$	0,43	— 21	»	
$Cu(ClO_3)_2, 3Cu(OH)_2$	0,46	— 25	»	La théorie prévoit le passage de tous ces composés à l'état antiferromagnétique
$CuI_2, 3Cu(OH)_2$	0,45	— 31	»	
$Cu(ClO_3)_2, 4Cu(OH)_2, \frac{1}{2}H_2O$	0,48	— 44	»	
$Cu(OH)_2$	0,435	— 59	»	

C. — *Températures de Curie-Weiss fortement négatives.*

	C.	θ.	Intervalle de température.	Observations.
$CuBr_2$ (*a*)	0,45	—246	(*b*)	$T_{Néel} = 170^\circ K$
$CuCO_3, Cu(OH)_2$	0,55	—219	$190^\circ < T < 300^\circ K$	$T_{Néel} = 120^\circ K$
$CuSO_4, 3Cu(OH)_2, H_2O$	0,52	—111	$150^\circ < T < 300^\circ K$	Composés qui laissent prévoir un point de Néel à une température peu inférieure à 78° K
$CuCl_2$ (*c*)	0,48	— 78	$200^\circ < T < 300^\circ K$	
$Cu(IO_3)_2, H_2O$	0,485	— 54	$120^\circ < T < 300^\circ K$	
$CuCl_2, Cu(OH)_2$	0,50	—136	$78^\circ < T < 300^\circ K$	Composés qui doivent être assez proches de l'état antiferromagnétique
$CuSO_4, CuO$	0,48	— 65	»	
$CuSO_4$ (*d*)	0,48	— 64	»	

D. — *Températures de Curie-Weiss positives.*

	C.	θ.	Intervalle de température.	Observations.
$CuF_2, 3Cu(OH)_2$	0,44	+ 6	$78^\circ < T < 300^\circ K$	Composés qui deviennent probablement ferromagnétiques à très basse température
$Cu(IO_3)_2, 3Cu(OH)_2, 2H_2O$	0,42	+ 11	»	
$CuF_2, Cu(OH)_2$	0,46	+ 12	»	

(*a*) Sels déja étudiés, éventuellement dans un autre intervalle de température.
(*b*) Chiffres cités par N. Perakis [6]. Notre étude de 78 à 300° K ne permet pas une extrapolation valable.
(*c*) Perakis [6] donne : 0,46; —57; Birch [5] donne : 0,47; —60.
(*d*) Birch [5] donne : 0,495; —60; de Haas, Gorter [8] donnent : 0,49; —77.

Signalons le cas particulier du sel $CuCl_2, 3Cu(OH)_2$ ($C = 0{,}45$; $\theta = -145$, si $T > 160^\circ K$) dont le coefficient d'aimantation atomique croît plus, après 160° K, que la loi de Curie-Weiss ne le prévoit. Cette anomalie est due probablement à l'action du champ cristallin de Van Vleck [9].

Des études sont actuellement poursuivies à des températures encore plus basses.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) C. Courty, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 54.
(2) J. Gauthier, *Ann. Université Lyon*, (3), 12, 1959, p. 43.
(3) P. Escoffier et J. Gauthier, *Ann. Université Lyon*, (3), 12, 1959, p. 57.
(4) W. J. de Haas et C. J. Gorter, *Pr. Acad. Amsterdam*, 33, 1930, p. 1101.
(5) F. Birch, *J. Phys. Rad.*, 9, 1928, p. 137.
(6) N. Perakis, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 134.
(7) R. M. Bozorth et J. W. Nielsen, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 879.
(8) H. J. de Haas et C. J. Gorter, *Comm. Leiden*, 215 *a*, 1929-1931, p. 1.
(9) V. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Physics*, 3, 1935, p. 807.

(*Chaire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Lyon, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Décomposition des dislocations dans le fer et les métaux cubiques centrés.* Note (*) de M. **Charles Crussard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'existence de dislocations décomposées et de défauts d'empilement, bien connue dans les métaux cubiques à face centrée, n'est pas bien établie pour les métaux cubiques centrés. La présente Note étudie les conditions cristallographiques que doivent remplir ces défauts, le rôle important que doit jouer l'effet Suzuki (ségrégation dans le défaut d'atomes en insertion) et montre qu'on peut ainsi expliquer un ensemble de propriétés mécaniques du fer.

Des études récentes, d'ailleurs peu nombreuses, ont établi l'existence de défauts d'empilement parallèles aux plans (112) dans plusieurs métaux cubiques centrés, en utilisant des rayons X ([1]) ou le microscope électronique ([2]).

On peut se demander si les défauts d'empilement (112) sont les seuls possibles dans les métaux cubiques centrés, comme le dit Barrett ([3]). C'est ici le moment d'insister sur un point généralement laissé dans l'ombre : en parlant de défaut d'empilement, *on admet en général implicitement que les translations qui font passer d'un plan du défaut aux plans voisins font partie du groupe des vecteurs de translation réticulaires; seul l'ordre de succession normal* de ces vecteurs est perturbé au niveau du défaut. C'est le cas des défauts (112) du fer mentionnés plus haut.

Mais il semble, en réalité, que cette condition restrictive n'ait aucune raison d'être, et que les conditions essentielles pour la formation d'un défaut d'empilement soient les suivantes :

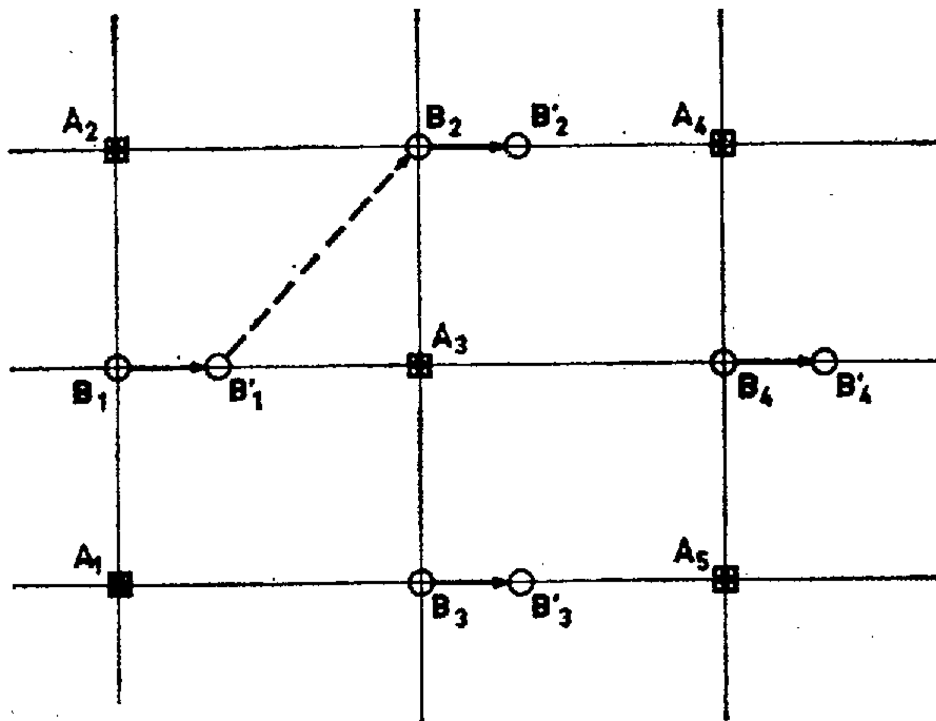
— les dislocations partielles bordant le défaut, qui peuvent être dissemblables, doivent se repousser. Les vecteurs de Burgers correspondants doivent être dans le plan du défaut, leur somme correspondant à un vecteur de Burgers normal de glissement;

— l'énergie spécifique (superficielle) du défaut doit être faible, ce qui exige qu'entre les plans successifs (dans la zone du défaut), l'accolement se fasse « bien ». Il semble que pour cela, tout plan du défaut doive être un plan de grande densité réticulaire; sinon, le défaut perturberait trop de plans successifs. L'existence d'un plan de macle est un indice de bon accolement, donc une condition favorable, mais non nécessaire;

— enfin il ne faut pas oublier que, dans les alliages, un facteur favorable à la formation de défaut d'empilement est l'*effet Suzuki*, par diffusion d'un élément d'alliage vers le défaut (où il se concentre) ou hors du défaut, avec baisse concomitante d'énergie libre.

Voyons maintenant si, en dehors des défauts (112), il peut exister dans les métaux cubiques centrés des défauts d'empilement au sens large, tels que nous venons de les définir par les trois conditions ci-dessus. Cherchons en particulier des défauts sur des plans (110).

Considérons pour cela deux portions de plans A et B parallèles à (110), qu'on décale l'une par rapport à l'autre d'un petit vecteur parallèle à une direction [110]. Sur la figure, cette translation est représentée en $\overrightarrow{B_1 B'_1}$, B'_1 se projetant près du centre (de gravité) du triangle $A_1 A_2 A_3$; ainsi, de part et d'autre du plan de symétrie du défaut (situé à mi-chemin entre les plans A et B), les atomes se trouvent en face de centres de triangles d'atomes du plan opposé; en négligeant les perturbations électroniques (dues, par exemple, aux propriétés « directionnelles » des valences), cette disposition, du point de vue stérique, doit assurer un bon accolement. On remarque, en outre, que la disposition des atomes des plans A et B′ rappelle celle d'un réseau cubique à faces centrées un peu comprimé dans la direction $A_1 A_2$; cette disposition assure l'existence de cavités octaédriques plus vastes que dans le réseau de base (par exemple au milieu de $A_3 B'_4$,



centre de l'octaèdre $A_3 B'_2 A_4 B'_4 A_5 B'_3$), où un élément d'insertion (par exemple C) pourrait venir se loger facilement. Il doit donc apparaître un important effet Suzuki, favorisant le défaut.

Les dislocations bordant le défaut ont pour vecteurs de Burgers, d'un côté $\overrightarrow{B_1 B'_1}$, de l'autre $\overrightarrow{B_2 B'_2}$; elles se repoussent et leur somme est équivalente à $\overrightarrow{B_1 B_2}$ vecteur de Burgers [111] normal des glissements dans les réseaux cubiques centrés. En réalité, la position de B_1 n'est pas définie exactement.

Même dans les défauts d'empilement du fer du type (112), l'effet Suzuki peut jouer un rôle important. On sait en effet que dans le fer α les atomes de carbone dissous sont logés dans des cavités octaédriques (centre des faces ou milieu des arêtes du cube); ces cavités sont un peu aplaties dans une direction [100], ce qui gêne l'insertion du carbone. Or il se trouve que, dans un défaut d'empilement (112), certaines cavités octaédriques sont précisément allongées dans une direction [100], un peu comme dans la martensite, ce qui facilite l'insertion du carbone. La couche corres-

pondante peut donc « accommoder » du carbone plus facilement que le réseau de base, d'où un effet Suzuki très probable.

Propriétés mécaniques correspondantes. — Cherchons maintenant s'il existe des faits expérimentaux qui pourraient s'expliquer par la décomposition des dislocations, suivant l'un ou l'autre des modes proposés plus haut. En nous limitant au fer, nous voyons que le cas le plus favorable se situera dans le domaine des températures suffisantes pour que le carbone puisse diffuser vers les dislocations, mais pas trop élevées pour que le carbone ainsi rassemblé ne soit pas dispersé par agitation thermique.

Or, vers 200 à 300° C, le comportement mécanique des aciers doux présente quelques particularités :

— la résistance à la traction passe par un maximum, en même temps que la courbe de traction présente des hachures (phénomène Portevin-Le Chatelier);

— les lignes de glissement dans cette zone sont souvent plus fines et plus droites qu'à l'ambiante ([4]);

— la rupture, en traction, se produit « en sifflet » comme si l'adaptation plastique à fond d'entaille était difficile ([4]);

— les bandes de fatigue, dans un essai par torsions alternées, sont plus droites qu'à l'ambiante ([5]);

— la sensibilité à l'entaille est très forte ([4]), ce qui indique également une difficulté d'adaptation plastique.

Tous ces faits semblent indiquer que les dislocations éprouvent une difficulté à « monter » et à contourner les obstacles, précisément aux températures où l'effet Suzuki peut jouer pendant la déformation.

D'autre part, dans le fer écroui, le pic d'amortissement de Snoek disparaît pour faire place à un pic vers 200°, auquel correspond une énergie d'activation de 30 000 cal/mole ou un peu plus. Ce fait suggère que les atomes de carbone se trouvent dans un état spécial où les sauts dans les positions voisines sont plus difficiles; ce serait précisément le cas pour des atomes logés dans les cavités octaédriques des défauts d'empilement (110) ou (112).

Une décomposition des dislocations du fer dans ces conditions semble donc possible, et expliquerait son comportement mécanique.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

([1]) P. B. Hirsch et H. M. Otte, *Acta Crystal*, 10, 1957, p. 447.
([2]) A. Fourdeux et A. Berghezan, *J. Inst. of Metals*, 28, 1960, p. 31.
([3]) C. S. Barrett, *Cold-working of metals*, Publ. A. S. M., 1949, p. 90
([4]) C Crussard, J. Plateau, R. Tamhankar, G Henry et D. Lajeunesse, *Fracture*, p. 524 (Proc. Conference in Swampscott, 1959), Publ. M. I. T., 1959.
([5]) J. de Fouquet, *Rev. Mét.*, 55, 1958, p. 1133.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Existence dans l'aluminium fortement écroui d'un nouveau stade de variation de la résistivité électrique entre* 80 *et* 150° K. Addendum à la Note de M[lle] **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov** (1), présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la discussion du rapport de M. Wintenberger au Colloque sur les métaux de haute pureté, tenu à Paris en octobre 1959, le Professeur M. J. Druyvesteyn avait mentionné l'existence d'une étape de restauration entre — 180 et — 140° C dans l'aluminium impur déformé sous azote liquide (2). Nous pensons que ce stade de restauration est le même que celui que nous avons observé.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2704.
(2) *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, C. N. R. S., Paris, 1960, p. 123.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par des copolymérisations séquencées de l'action du lithium sur l'isoprène en solution dans le benzène.* Note (*) de MM. **Jean Minoux** et **Marc Leng**, transmise par M. Georges Champetier.

Par l'étude de copolymères séquencés de styrène et d'isoprène on montre le caractère difonctionnel du composé organolithien qui intervient dans la polymérisation par le lithium métallique de l'isoprène en solvant non polaire.

Pour préciser le mécanisme de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène par le lithium en solvant non polaire, il nous a paru utile d'examiner si l'organolithien qui intervient dans cette polymérisation et dont nous avons déjà prouvé l'existence (1) est mono ou difonctionnel. Dans ce but, nous avons été guidés par les considérations qui suivent :

Si l'organolithien obtenu par action du lithium sur l'isoprène est difonctionnel la chaîne de polyisoprène qu'il initie possède deux extrémités actives et peut donc conduire en absence d'isoprène et en présence de styrène à un copolymère constitué par une séquence de polyisoprène placée entre deux séquences théoriquement identiques de polystyrène. Si, au contraire, cet organolithien est monofonctionnel, le copolymère susceptible d'être obtenu ne doit plus comporter qu'une séquence de polystyrène accolée à une séquence de polyisoprène.

La distinction entre ces deux types de copolymères séquencés peut être faite en coupant la chaîne de polyisoprène par une oxydation ménagée qui ne dégrade pas le polystyrène; la masse moléculaire du polystyrène du copolymère à trois séquences se trouve alors divisée théoriquement par deux, tandis que celle du copolymère à deux séquences reste inchangée.

Préparation des copolymères. — Pour éviter la destruction des organolithiens nous avons effectué toutes les manipulations sous atmosphère d'argon y compris les purifications des réactifs. Toutes les polymérisations ont été effectuées à 30° C en milieu benzénique. Les produits de polymérisation ont été précipités par du méthanol en présence d'antioxydant et séchés à température ordinaire sous un vide de 10^{-2} mm Hg.

Nous avons d'abord préparé des copolymères de structure connue afin d'éprouver la méthode précédente de caractérisation des copolymères séquencés d'isoprène et de styrène. Nous avons utilisé pour cela un initiateur monofonctionnel, le butyl-lithium. Dans un premier essai (I) nous avons polymérisé complètement et successivement du styrène, de l'isoprène et du styrène. Dans un deuxième essai (II) nous avons polymérisé d'abord l'isoprène et ensuite le styrène. En suivant cet ordre nous avons pu nous assurer que les chaînes de polystyrène obtenues dans les conditions de polymérisation adoptées ne contiennent pas d'unités monomères isopréniques. En effet, comme nous le verrons, la masse moléculaire du poly-

styrène du copolymère produit dans cet essai II n'est pas modifiée par l'oxydation.

Pour initier la polymérisation du styrène au moyen de chaînes actives de polyisoprène préparées sur lithium et exemptes de ce métal nous avons, dans un troisième essai (III), appliqué une technique décrite dans une Note précédente ([1]). Dans toutes ces expériences nous avons constaté l'apparition d'une couleur orangée lors de la polymérisation du styrène.

Oxydation des copolymères. — Pour couper les chaînes de polyisoprène sans dégrader celles du polystyrène nous avons utilisé une technique d'ozonolyse inspirée de celle de Barnard ([2]) : 1 g de polymère et 2 g de sulfure de dibutyle sont dissous dans 40 cm^3 de chloroforme. Dans cette solution maintenue à — 25° C barbote pendant le temps voulu un courant d'ozone qui correspond à un débit de 24 mg d'ozone par minute. La solution est ensuite précipitée par le méthanol et filtrée, puis le filtrat est traité à l'eau bouillante, lavé au méthanol et séché sous vide. Le sulfure de dibutyle, dont la réactivité vis-à-vis de l'ozone est intermédiaire entre celle du polyisoprène et celle du polystyrène, permet d'éviter que l'ozone dégrade le polystyrène dès que le polyisoprène vient à être totalement oxydé. Nous l'avons préparé par action du bromure de butyle sur le sulfure de sodium anhydre dans l'éthanol à l'ébullition ([3]). Nous avons ozonolysé dans ces conditions un polystyrène de masse initiale 310 000; l'étude par diffusion de lumière de sa masse moléculaire en fonction du temps de passage de l'ozone nous a montré que si ce temps n'excède pas 10 mn la masse moléculaire du polystyrène reste constante.

Contrôle de la composition des copolymères. — Les compositions de nos produits sont connues d'avance; en effet les monomères sont polymérisés en proportions connues et d'autre part, le temps d'ozonolyse de 8 mn adopté suffit théoriquement pour que nos échantillons ozonolysés ne contiennent plus que du polystyrène. Nous avons tenu néanmoins à vérifier ces compositions en dosant le polystyrène par des mesures d'absorption des infrarouges par des solutions à 3 % de nos produits dans le sulfure de carbone. Nous avons utilisé la bande d'absorption de polystyrène à 14,29 μ qui se trouve dans un domaine de longueurs d'onde où n'absorbent ni le sulfure de carbone, ni le polyisoprène stéréorégulier obtenu avec le lithium.

Étude par diffusion de la lumière des masses moléculaires du polystyrène dans les copolymères. — On sait ([4]) qu'en choisissant un solvant tel que l'incrément d'indice d'un des deux composants du copolymère soit nul, on détermine directement la masse moléculaire moyenne en poids de l'autre composant. Nous avons donc utilisé le chlorobenzène comme solvant, car, comme nous l'avons vérifié, l'incrément d'indice du polyisoprène préparé avec le lithium est alors inférieur à 0,01 donc négligeable. C'est ce que nous avait laissé prévoir la courbe tracée par Altgelt et Schulz ([5]), qui

donne l'incrément d'indice du caoutchouc d'Hévéa en fonction de l'indice du solvant.

Pour éviter que le polyisoprène se dégrade par action de l'oxygène, nous avons utilisé un chlorobenzène désaéré additionné d'un antioxydant non fluorescent, la paratertiobutyl catéchol; de plus les solutions ont été préparées à l'abri de l'air. L'efficacité de ces précautions a été contrôlée par une série de mesures de masses moléculaires de polyisoprène par diffusion de la lumière dans le cyclohexane.

Résultats. — Dans le tableau ci-dessous figurent les caractéristiques du polystyrène des copolymères I, II, III préparés dans les trois essais précédents :

	Numéro du copolymère	I.	II.	III.
Taux (%) du polystyrène	avant ozonolyse	86	80	70
	après »	100	100	95
Masse moléculaire	avant »	580 000	1 075 000	330 000
	après »	420 000	1 050 000	200 000
Rayon (Å) de giration	avant »	340	450	260
	après »	270	430	160

Conclusion. — Notons d'abord que la masse moléculaire du polystyrène dans les copolymères I et III diminue notablement, ce qui prouve que nous avions effectivement un rendement élevé en copolymères. Par suite, si des réactions de transfert ou de terminaison ont lieu au cours de ces polymérisations, comme cela a pu être suggéré [6], elles ne peuvent être importantes. D'autre part, les résultats obtenus avec les copolymères I et II légitiment la méthode utilisée pour caractériser le copolymère III. Le rapport des masses moléculaires du polystyrène dans ce copolymère III avant et après ozonolyse est de 1,65; ce n'est pas la valeur théorique 2 annoncée, mais cette différence est très vraisemblablement due aux impuretés qui peuvent ne désactiver qu'une des extrémités des chaînes initiatrices de polyisoprène, et à la polydispersité des chaînes de polystyrène. Ces expériences montrent donc finalement que la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène par le lithium se fait par l'intermédiaire d'un composé dilithien.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

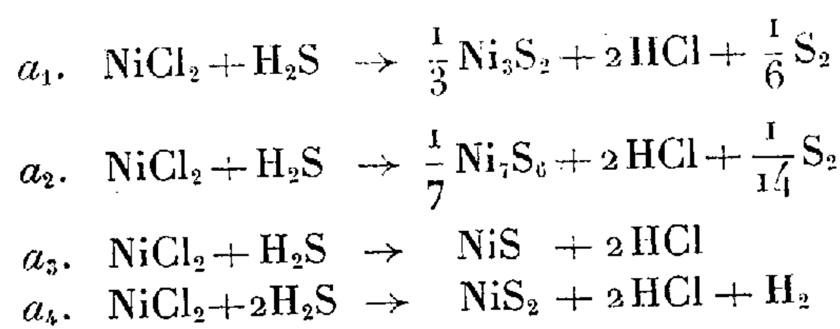
[1] V. Sinn et J. Minoux, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2020.
[2] D. Barnard, *J. Poly. Sc.*, 22, 1956, p. 213.
[3] F. G. Mann et D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1556.
[4] W. Bushuk et H. Benoit, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1616.
[5] K. Altgelt et G. V. Schulz, *Makro. Chemie*, 36, 1960, p. 209.
[6] A. A. Korotkov, N. N. Chesnokova et L. B. Trukhmanova, *Vysokomolekuljamnye Soedinenija*, 1, 1959, p. 46.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, 6, rue Boussingault.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude thermodynamique de la formation des sulfures par action du mélange* H_2S/H_2 *sur les chlorures et oxydes anhydres de nickel et de cobalt.* Note (*) de Mme **Denise Delafosse** et M. **Pierre Barret**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous nous proposons de comparer aux résultats expérimentaux donnés dans une précédente Note [1] les conclusions qu'on peut tirer d'une étude thermodynamique des mêmes systèmes. Nous présenterons ce travail en deux parties, la première, faisant l'objet de cette Note, se rapportant aux chlorures et aux oxydes de nickel et de cobalt, la seconde traitant le cas plus complexe des sulfates. Le système formé par un chlorure ou un oxyde anhydre de nickel ou de cobalt et le mélange H_2/H_2S en proportions déterminées peut évoluer à une température donnée, dans différentes directions suivant la composition de la phase gazeuse. A partir des données thermodynamiques établies sur les sulfures par différents auteurs [2], [3], nous avons calculé la composition du mélange H_2, H_2S permettant d'obtenir sélectivement l'un ou l'autre sulfure stable dans les conditions expérimentales de température, soit 500 et 723° K. Les diagrammes Ni/S et Co/S établis par Rosenqvist [2] donnent comme stables les phases suivantes; pour le nickel : Ni_3S_2, Ni_7S_6, NiS, NiS_2, et pour le cobalt : Co_9S_8, CoS, Co_3S_4, CoS_2. Plusieurs de ces variétés peuvent correspondre à une composition non stœchiométrique [4]. Les réactions de formation de ces différents sulfures à partir des chlorures et oxydes correspondants sont les suivantes :

Chlorure de nickel.



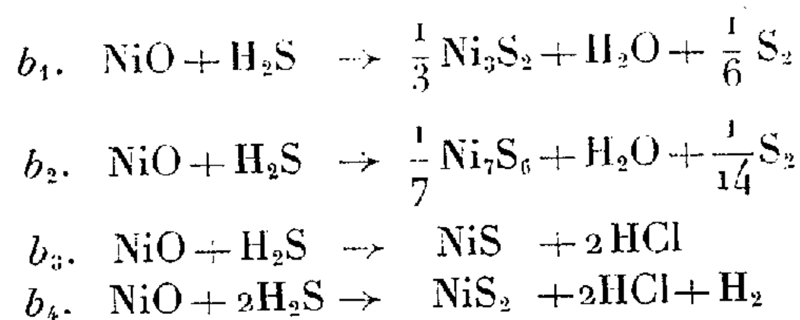
a_1. $NiCl_2 + H_2S \rightarrow \frac{1}{3}Ni_3S_2 + 2HCl + \frac{1}{6}S_2$

a_2. $NiCl_2 + H_2S \rightarrow \frac{1}{7}Ni_7S_6 + 2HCl + \frac{1}{14}S_2$

a_3. $NiCl_2 + H_2S \rightarrow NiS + 2HCl$

a_4. $NiCl_2 + 2H_2S \rightarrow NiS_2 + 2HCl + H_2$

Oxyde de nickel.



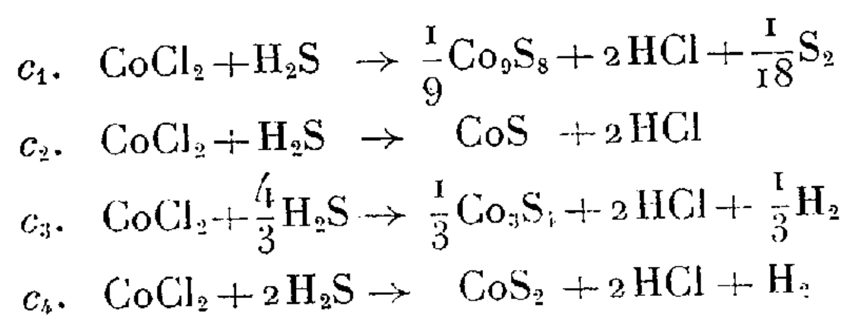
b_1. $NiO + H_2S \rightarrow \frac{1}{3}Ni_3S_2 + H_2O + \frac{1}{6}S_2$

b_2. $NiO + H_2S \rightarrow \frac{1}{7}Ni_7S_6 + H_2O + \frac{1}{14}S_2$

b_3. $NiO + H_2S \rightarrow NiS + 2HCl$

b_4. $NiO + 2H_2S \rightarrow NiS_2 + 2HCl + H_2$

Chlorure de cobalt.



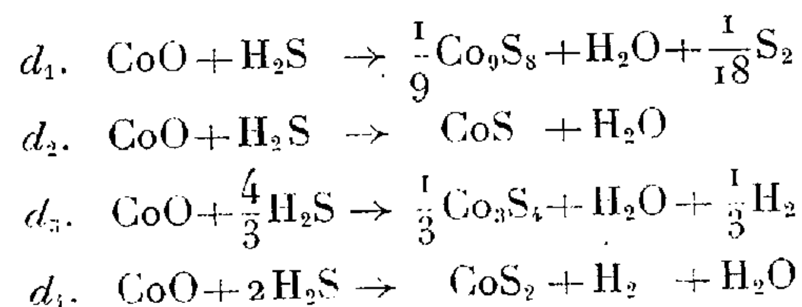
c_1. $CoCl_2 + H_2S \rightarrow \frac{1}{9}Co_9S_8 + 2HCl + \frac{1}{18}S_2$

c_2. $CoCl_2 + H_2S \rightarrow CoS + 2HCl$

c_3. $CoCl_2 + \frac{4}{3}H_2S \rightarrow \frac{1}{3}Co_3S_4 + 2HCl + \frac{1}{3}H_2$

c_4. $CoCl_2 + 2H_2S \rightarrow CoS_2 + 2HCl + H_2$

Oxyde de cobalt.



d_1. $CoO + H_2S \rightarrow \frac{1}{9}Co_9S_8 + H_2O + \frac{1}{18}S_2$

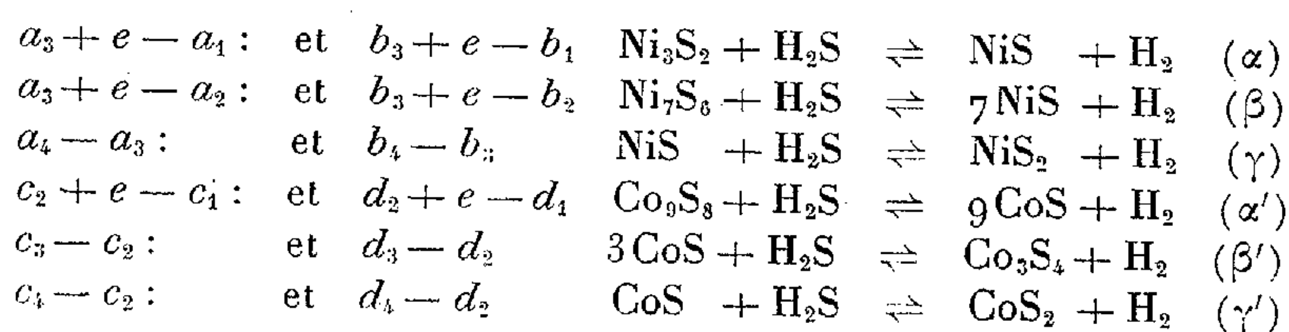
d_2. $CoO + H_2S \rightarrow CoS + H_2O$

d_3. $CoO + \frac{4}{3}H_2S \rightarrow \frac{1}{3}Co_3S_4 + H_2O + \frac{1}{3}H_2$

d_4. $CoO + 2H_2S \rightarrow CoS_2 + H_2 + H_2O$

En combinant ces différentes équations entre elles et en faisant intervenir l'équilibre de dissociation de l'hydrogène sulfuré, (*e*) $H_2S \rightleftharpoons H_2 + 1/2\,S_2$ dont on connaît la constante K_p aux températures envisagées, on peut

faire apparaître les relations d'équilibres des différents sulfures entre eux :



$a_3 + e - a_1$:	et	$b_3 + e - b_1$	$Ni_3S_2 + H_2S$	$\rightleftharpoons$	$NiS + H_2$	(α)
$a_3 + e - a_2$:	et	$b_3 + e - b_2$	$Ni_7S_6 + H_2S$	$\rightleftharpoons$	$7NiS + H_2$	(β)
$a_4 - a_3$:	et	$b_4 - b_3$	$NiS + H_2S$	$\rightleftharpoons$	$NiS_2 + H_2$	(γ)
$c_2 + e - c_1$:	et	$d_2 + e - d_1$	$Co_9S_8 + H_2S$	$\rightleftharpoons$	$9CoS + H_2$	(α')
$c_3 - c_2$:	et	$d_3 - d_2$	$3CoS + H_2S$	$\rightleftharpoons$	$Co_3S_4 + H_2$	(β')
$c_4 - c_2$:	et	$d_4 - d_2$	$CoS + H_2S$	$\rightleftharpoons$	$CoS_2 + H_2$	(γ')

Les précédents équilibres sont donnés par $p(H_2)/p(H_2S) = Kp$ qu'on peut calculer à 500 et 723° K. Nous indiquons dans le tableau suivant les valeurs de la constante Kp pour chaque équilibre et nous en déduisons, suivant la valeur que peut prendre le rapport $p(H_2)/p(H_2S)$, le domaine de stabilité des différents sulfures.

$\frac{p(H_2)}{p(H_2S)}$		$Kp_{(\gamma)}$		$Kp_{(\alpha)}$		$Kp_{(\beta)}$	
à 500° K	domaine de NiS_2	7.10^{-3}	domaine de NiS	$1,85.10^3$	domaine de Ni_3S_2	$7,1.10^4$	domaine de Ni_7S_6
à 723° K	domaine de NiS_2	$7,2.10^{-4}$	domaine de Nis	$1,2.10^2$	domaine de Ni_3S_2	$1,2.10^4$	domaine de Ni_7S_6

$\frac{p(H_2)}{p(H_2S)}$		$Kp_{(\gamma')}$		$Kp_{(\beta')}$		$Kp_{(\alpha')}$	
à 500° K	domaine de CoS_2	$5,2.10^{-1}$	domaine de Co_3S_4	$3,9.10^1$	domaine de Co_9S_8	$2,4.10^3$	domaine de CoS
à 723° K	domaine de CoS_2	$6,3.10^{-2}$	domaine de Co_3S_4	$3,55.10^{-1}$	domaine de Co_9S_8	$1,32$	domaine de CoS

Conclusions. — D'après ce tableau, nous voyons que pour obtenir Ni_7S_6 et Ni_3S_2, il faudrait des pressions d'hydrogène difficiles à réaliser. Par contre, il est possible de préparer sélectivement NiS lorsqu'on utilise un courant gazeux contenant un mélange H_2-H_2S en proportions convenables. Dans le cas du cobalt, à 723° K, les domaines de stabilité des différents sulfures sont beaucoup plus étroits, et l'on peut expérimentalement en fixant convenablement le rapport $p(H_2)/p(H_2S)$ les obtenir sélectivement. Lorsqu'on utilise un courant de H_2S pur ou tel que $p(H_2)/p(H_2S)$ soit inférieur à 7.10^{-3}, on doit obtenir NiS_2 et CoS_2. Or nous avons vu que dans ces conditions [1] les sulfures obtenus sont NiS et Co_3S_4 à partir des chlorures anhydres et un mélange de NiS et NiS_2, de Co_3S_4 et CoS_2 à partir des oxydes et des chlorures non anhydres. Les conditions d'équilibre n'étant certainement pas réalisées, la coexistence des deux phases suppose l'intervention de facteurs, cinétiques, que nous préciserons ultérieurement et où les traces d'eau jouent un rôle.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.
(2) T. ROSENQVIST, *J. Iron Steel Inst.*, 176, 1954, p. 37-54.
(3) K. SUDO, *Bull. Research Inst. Mineral Dress and Met*, 10, 1954, p. 45-56.
(4) M. LAFITTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7-8, 1959, p. 1211.
(5) A. DRAVNIEKS, *J. Electrochem. Soc.*, 102, n° 8, 1955, p. 435.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxybromure* AlOBr : *modes de formation, propriétés. Le système aluminium-oxygène-brome.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller, Jean Rouxel** et **Bernard Le Neindre** présentée par M. Paul Pascal.

Un oxybromure d'aluminium inédit AlOBr a été préparé en tube scellé par action du bromure d'aluminium sur une série d'oxydes métalliques. Il cristallise dans le système orthorhombique selon un réseau feuilleté à couches simples ($a = 6{,}7_3$ Å; $b = 10{,}0_2$ Å; $c = 4{,}9_2$ Å). Nous avons étudié l'action de l'oxygène, du chlore et de la vapeur d'eau. L'ammoniac donne naissance à un oxyamidure $AlONH_2$. La dégradation thermique conduit tour à tour aux oxybromures Al_3O_4Br et Al_5O_7Br et à l'alumine γ.

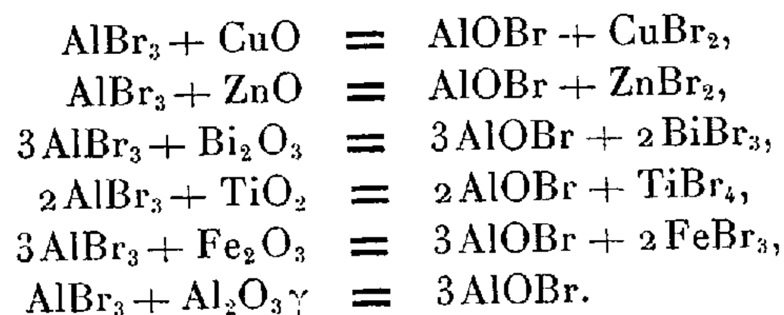
Schäfer, Wittig et Wilborn [1] ont obtenu un oxychlorure AlOCl par action du chlorure d'aluminium sur divers oxydes. Dans un travail antérieur [2] nous signalions la préparation d'un thiochlorure AlSCl à partir du chlorure et du sulfure d'aluminium.

Nous avons fait réagir le bromure d'aluminium en excès sur l'anhydride arsénieux en tube scellé à 440° C. Le produit obtenu est traité sous vide à 300° C de manière à éliminer par sublimation $AlBr_3$ résiduel et $AsBr_3$ formé. Le résidu blanchâtre, d'aspect fibreux, correspond à un oxybromure AlOBr à 99 % de pureté, préparé selon la réaction



$$3\,AlBr_3 + As_2O_3 = 3\,AlOBr + 2\,AsBr_3.$$

Une étude chimique et radiocristallographique montre que AlOBr se forme également, mais avec un moindre rendement, à partir d'autres oxydes :

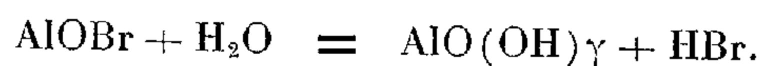


$$\begin{aligned} AlBr_3 + CuO &= AlOBr + CuBr_2,\\ AlBr_3 + ZnO &= AlOBr + ZnBr_2,\\ 3\,AlBr_3 + Bi_2O_3 &= 3\,AlOBr + 2\,BiBr_3,\\ 2\,AlBr_3 + TiO_2 &= 2\,AlOBr + TiBr_4,\\ 3\,AlBr_3 + Fe_2O_3 &= 3\,AlOBr + 2\,FeBr_3,\\ AlBr_3 + Al_2O_3\gamma &= 3\,AlOBr. \end{aligned}$$

Après un recuit de 8 jours à 440° C, AlOBr est parfaitement cristallisé. Sa structure est orthorhombique; ses paramètres ont été déterminés : $a = 6{,}7_3$ Å; $b = 10{,}0_2$ Å; $c = 4{,}9_2$ Å. Sa densité ($d = 2{,}45$) correspond à quatre groupements AlOBr par maille. L'analogie du spectre Debye-Scherrer avec celui de l'oxychlorure AlOCl [3] dénote un réseau feuilleté, à couches simples, chaque feuillet contenant des chaînes parallèles alternantes d'aluminium et d'oxygène d'une part, de brome d'autre part :

d(Å).....	10,04	5,62	3,66	3,35	2,79	2,68	2,56	2,47	2,25	2,13
I/I_0.......	35	15	100	70	10	29	4	15	4	4
hkl.......	010	110	111	030	220	211	131	002	112	231
d(Å).....	2,054	1,977	1,887	1,737	1,616	1,576	1,495	1,411	1,350	
I/I_0.......	13	4	17	12	5	10	4	4	4	
hkl.......	320	032	321	331	013	113	260	223	233	

AlOBr est très hygroscopique et doit être manipulé à l'abri de l'humidité atmosphérique. L'expérience montre que des traces de vapeur d'eau l'hydrolysent avec formation de boehmite :



$$AlOBr + H_2O = AlO(OH)\gamma + HBr.$$

D'autres réactions de substitution confirment la mobilité de l'atome de brome : action de l'oxygène, du chlore, du gaz ammoniac. L'oxygène réagit à 350° avec formation d'alumine γ :



$$4\,AlOBr + O_2 = 2\,Al_2O_3\gamma + 2\,Br_2.$$

L'action du chlore débute à 100° C, elle conduit à AlOCl :



$$2\,AlOBr + Cl_2 = 2\,AlOCl + Br_2.$$

A 20° C et sous pression d'une atmosphère, l'oxybromure fixe l'ammoniac à raison de deux molécules par groupement AlOBr. L'analyse chimique, conjuguée avec une étude radiocristallographique, met en évidence la formation de bromure d'ammonium et d'un produit de formule globale $AlONH_2$.

Celui-ci pouvait correspondre soit à un mélange équimoléculaire $Al_2O_3 + Al(NH_2)_3$ soit à un oxyamidure inédit $AlONH_2$. Une pyrolyse sous pression d'ammoniac d'une atmosphère au-delà de 150° C, marquée par un départ d'eau et l'hydrolyse partielle du nitrure formé, confirme cette dernière hypothèse.

Le processus réactionnel est le suivant :

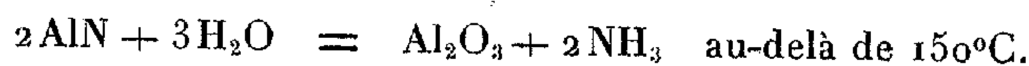


$$AlOBr + 2\,NH_3 = AlONH_2 + NH_4Br \text{ à } 20^\circ C,$$

et

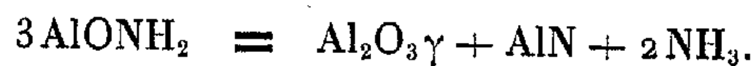


$$AlONH_2 = AlN + H_2O$$



$$2\,AlN + 3\,H_2O = Al_2O_3 + 2\,NH_3 \quad \text{au-delà de } 150^\circ C.$$

L'oxyamidure pyrolysé sous vide à 100° C libère de l'ammoniac selon la réaction :

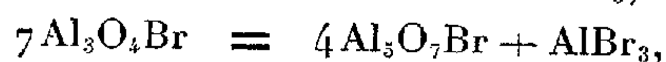


$$3\,AlONH_2 = Al_2O_3\gamma + AlN + 2\,NH_3.$$

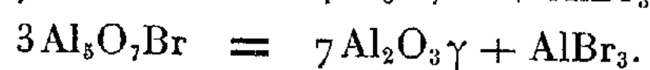
L'oxybromure AlOBr se décompose au-delà de 460° C avec départ de bromure. Une étude thermogravimétrique à diverses températures, recoupée par voie chimique et radiocristallographique, montre que la dissociation s'effectue en trois stades successifs :



$$4\,AlOBr = Al_3O_4Br + AlBr_3,$$



$$7\,Al_3O_4Br = 4\,Al_5O_7Br + AlBr_3,$$



$$3\,Al_5O_7Br = 7\,Al_2O_3\gamma + AlBr_3.$$

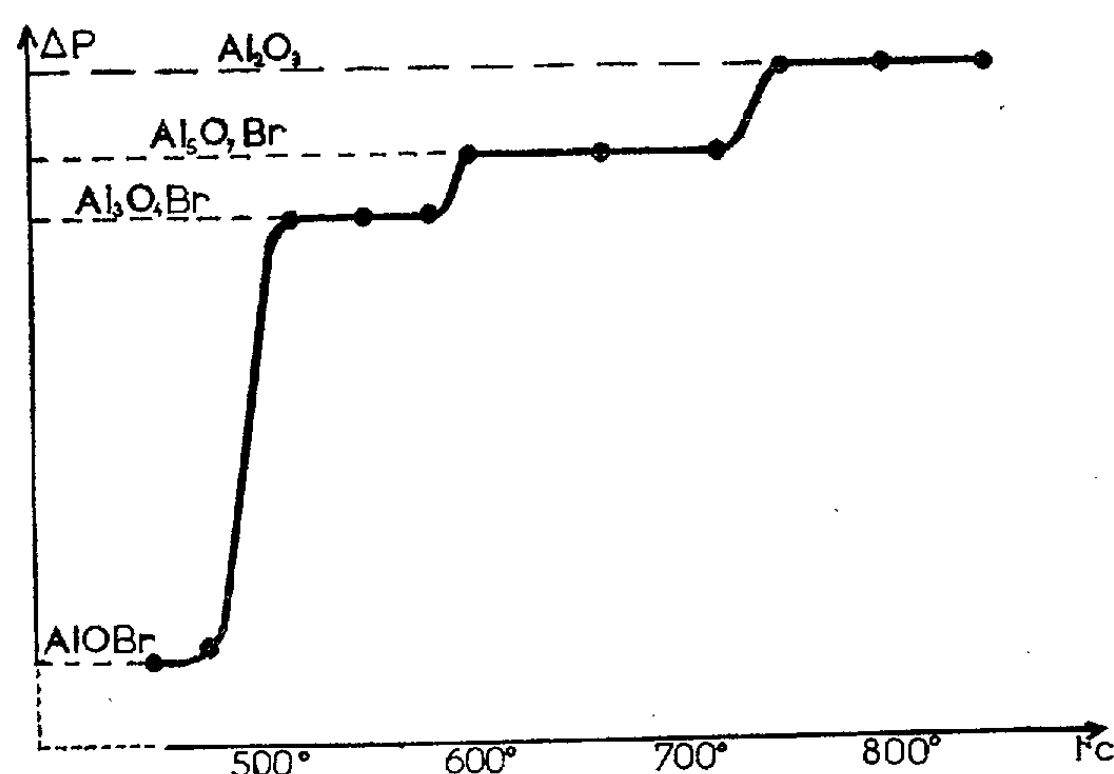
Les oxybromures Al_3O_4Br et Al_5O_7Br sont stables respectivement de 490 à 600° C et de 600 à 720° C (*figure*) Leurs spectres X, bien caractérisés, sont les suivants :

Al_3O_4Br :

d(Å)....	5,61	4,04	3,76	3,50	3,37	3,02	2,64	2,36	2,24	2,15
I........	f	m	F	F	tf	tf	f	f	tf	f

Al_5O_7Br :

d(Å)....	3,31	2,76	2,33	2,14	1,98	1,90	1,83	1,64	1,53	1,47
I........	F	f	m	f	f	f	tf	tf	ttf	f



Le mode de décomposition distingue AlOBr de AlOCl et de AlSCl, dont la thermolyse ne donne naissance à aucun composé intermédiaire.

Cette étude s'inscrit dans un travail d'ensemble sur une classe originale de composés de l'aluminium : les chalcohalogénures et leurs dérivés de substitution. Nous en prévoyons de nouveaux développements.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) Schäfer, Wittig et Wilborn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 297, 1958, p. 48.

(2) P. Hagenmuller et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1859.

(3) J. Rouxel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 810.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des 3-monodeutérioanthracènes et du dideuterio-9.10 anthracène. Fréquences des vibrations de valence* C — D. Note (*) de MM. **Henri Bouas-Laurent**, **Raymond Calas** et Mlle **Marie-Louise Josien**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs obtiennent des dérivés deutériés définis et isotopiquement purs. Ils déterminent par spectrographie infrarouge la position de la vibration de valence C — D. Ils tentent de relier les fréquences aux indices de valence libre des sommets correspondants.

Les monodeutérioanthracènes et le dideutério-9.10 anthracène n'avaient pas été isolés à l'état pur jusqu'à ce jour. On trouve cependant quelques références sur ces composés dans la littérature; V. Gold et F. A. Long [1] ont utilisé deux procédés :

1° l'échange isotopique entre D_2SO_4 et l'anthracène, qui conduit à un mélange d'anthracènes mono et polydeutériés;

2° la réduction de l'anthrone par le zinc et une solution de NaOH dans un mélange de D_2O et H_2O (1/3). Ils obtiennent, en plus d'anthracène léger, un mélange de 80 % de deutério-9 anthracène et 20 % de dideutério-9.10 anthracène.

H. Luther [2] cite le deutério-9 anthracène sans mentionner sa préparation. D. E. Applequist [3] en signale le spectre et annonce une prochaine publication de la préparation de ce composé. La synthèse de ce dernier a été récemment donnée par deux d'entre nous [4].

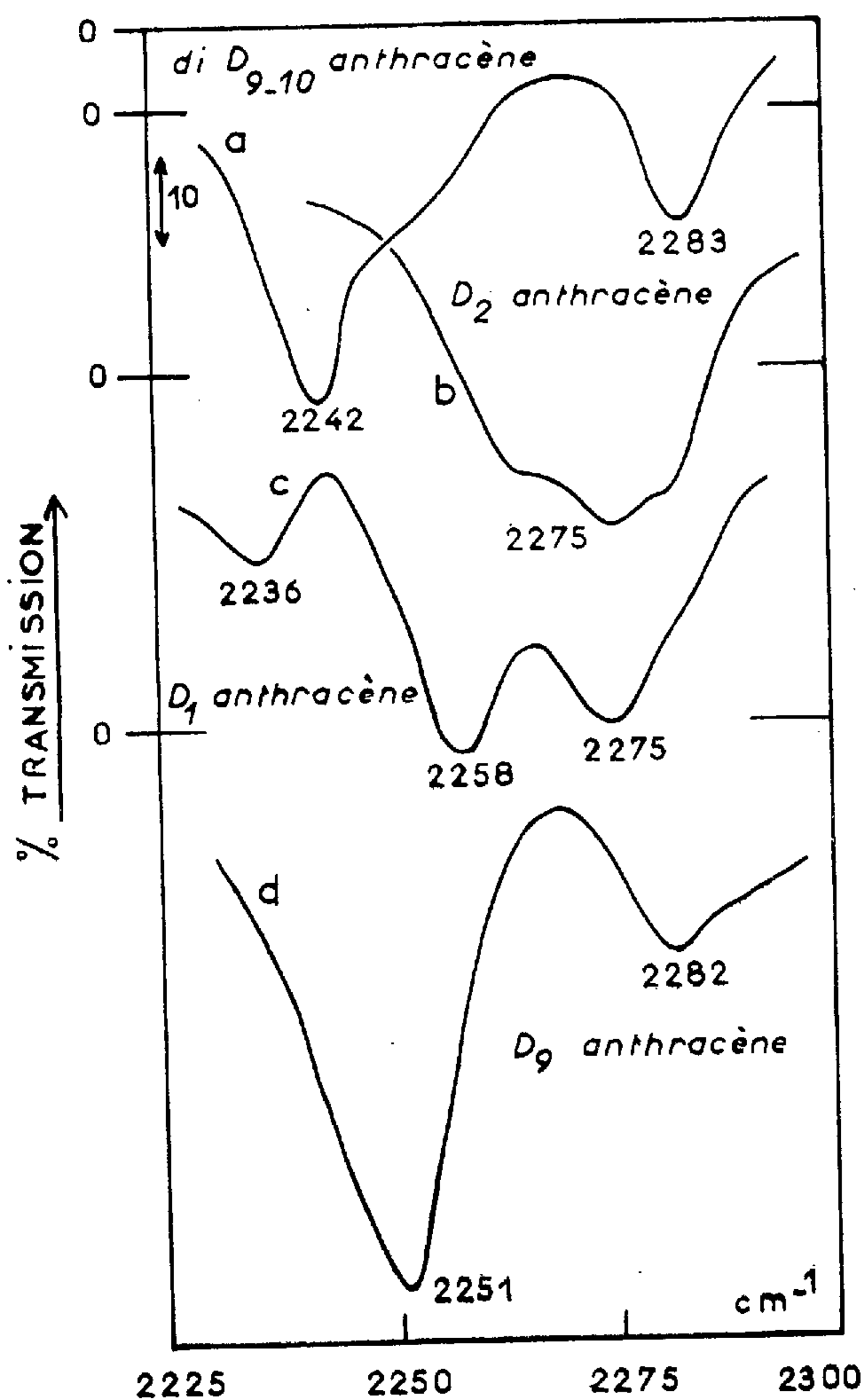
Nous avons obtenu les quatre composés deutériés en hydrolysant par l'eau lourde (99,75 %) les mono et dimagnésiens correspondants. Ceux-ci sont d'accès difficile en raison de leur très faible solubilité. La technique de R. Calas et R. Lalande [5] permet de synthétiser le bromure d'anthryl-9 magnésium avec un bon rendement. Nous l'avons appliquée aux autres dérivés halogénés (dibromo-9.10 et chloro-1 et -2 anthracènes) ; le rendement en magnésien est variable selon les cas mais très satisfaisant. La seule modification est la suivante : les réactifs sont mélangés dans le pot broyeur au sein d'un caisson anhydre; la réaction terminée, on ouvre rapidement le pot dans le caisson, verse un excès d'eau lourde, referme et termine l'hydrolyse par agitation au microbroyeur. Ce mode opératoire permet d'affirmer que les composés deutériés obtenus renferment au plus des traces d'anthracène léger.

On extrait avec le benzène à l'ébullition. Une sublimation à pression ordinaire suivie d'une cristallisation dans le benzène, donne de belles paillettes de fluorescence violette. Nous avons vérifié l'absence d'échange isotopique dans le deutério-9 anthracène au cours de ces manipulations [4]. On peut penser qu'il en est de même à plus forte raison quand le deutérium est en position 1 ou 2. Un doute pouvant subsister sur la pureté des

chloro-1 et -2 anthracènes de départ, la comparaison des spectres infrarouges permet d'affirmer qu'aucun des échantillons ne renferme de l'autre isomère.

En résumé, la méthode employée conduit à des dérivés définis et isotopiquement purs.

La figure représente entre 2 225 et 2 300 cm^{-1} le spectre infrarouge des trois monodeutério et du dideutério-9.10 anthracène en solution. Les massifs d'absorption ne sont pas simples, ce qui laisse supposer l'existence de vibrations harmoniques ou de combinaison à côté des vibrations fondamentales ν (CD).



a. Solution dans CCl_4 à 0,025 mole/l. Cellule, 5 mm.
b, *c*, *d*. Solution dans $CHCl_3$ à 0,087 mole/l. Cellule, 5 mm.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer, simple faisceau, double passage (modèle 112) muni d'un prisme de LiF avec une fente spectrale de 2 cm^{-1} environ. Les bandes de l'oxyde de carbone à 2165, 2183 et 2 200 cm^{-1} ont été utilisées comme références.

Dans le dideutério-9.10 anthracène, nous proposons d'attribuer la bande la plus intense, à 2 242 cm^{-1}, à la vibration ν (CD) antisymétrique, la vibration ν (CD) symétrique n'étant pas active en infrarouge par raison de symétrie. Pour les monodeutério-2 et -9 anthracènes, la fréquence ν (CD) apparaît respectivement à 2 275 et 2 251 cm^{-1}. Dans le cas du monodeutério-1 anthracène l'existence des deux bandes à 2 258 et 2 275 cm^{-1} d'intensités comparables s'explique peut être par une résonance de Fermi.

Le tableau I permet la comparaison des fréquences de valence ν (CD) d'une série de molécules aromatiques monodeutériées avec les indices de valence libre des sommets deutériés. On voit qu'à l'exception du benzène, les fréquences apparaissent comme une fonction décroissante des indices de valence libre.

TABLEAU I.

Composé.	Indice de Valence libre LCAO (8).	Fréquences ν(CD).	Références.
D-benzène	0,398	2 270	(6)
D_{-2} naphtalène	0,404	2 281	(7)
D_{-1} »	0,452	2 270	(7)
D_{-2} anthracène	0,408	2 275	(7)
D_{-1} »	0,459	2 267 (*)	
D_{-9} »	0,520	2 251	
D-phénanthrène	0,451	2 270	(2)

(*) Moyenne des fréquences observées.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) V. GOLD et F. A. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4543.
(2) H. LUTHER, *Molecular Spectroscopy*, Conference London, 28 octobre 1954, The Institute of Petrolum, 26 Portland Place, London W 1, 1955, p. 134.
(3) D. E. APPLEQUIST, R. L. LITLE, E. C. FRIEDRICH et R. E. WALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 456.
(4) H. BOUAS-LAURENT, R. CALAS, Mlle M.-L. JOSIEN et R. LALANDE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4001.
(5) R. CALAS et R. LALANDE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 317.
(6) S. BRODERSEN et A. LANGSETH, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.*, 1, n° 7, 1959.
(7) J. GOUBEAU, H. LUTHER, K. FELDMANN et G. BRANDES, *Ber. der deutsch Chem. Gesells.*, 86, 1953, p. 223.
(8) B. PULLMANN et A. PULLMANN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 1952, p. 587.

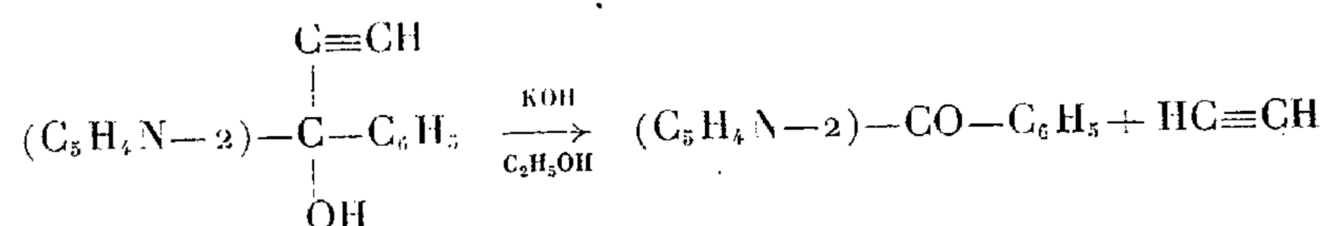
(*Laboratoire de Chimie organique et Centre de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des benzoylpyridines par la potasse éthanolique.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier** et **Marcel Miocque**, présentée par M. Marcel Delépine.

Connue depuis longtemps, mais d'application fort restreinte, la réduction des cétones par la potasse alcoolique a été appliquée ici aux trois benzoylpyridines isomères avec des rendements de 70-80 %. L'alcool solvant et la cétone forment un couple redox qui évolue à la faveur de la formation d'ions éthoxyde.

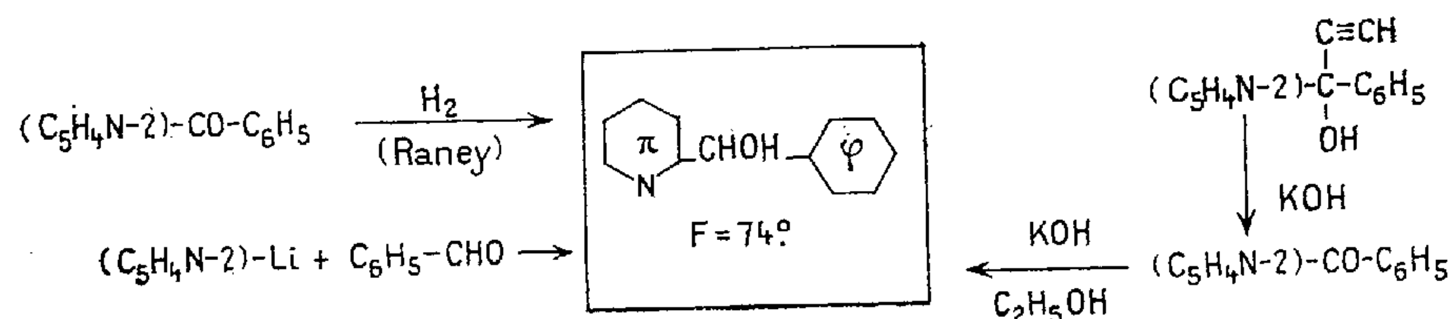
La réduction des cétones sous l'action de la seule potasse éthanolique est une réaction peu utilisée : on en connaît quelques exemples en série aromatique [1] où la benzophénone et ses dérivés ont surtout été étudiés [2], [3].

Nous avons observé récemment une réaction de ce type au cours du clivage alcalin d'un carbinol acétylénique en série pyridique [4] :



alors que l'acétylène était libéré et dosé facilement en quasi-totalité, la base organique isolée (F 74°) se révéla différente de la cétone attendue (F 50°) et l'absence de la fréquence carbonyle conjugué dans le spectre infrarouge confirma cette anomalie.

Nous avons identifié ce composé au (pyridyl-2)-phénylcarbinol qui figurait déjà dans la bibliographie, quoique les auteurs soient en désaccord sur son point de fusion : celui-ci varie selon les mémoires de 74 à 82° [5]. Nous avons dû, en conséquence, vérifier son identité par des recoupements synthétiques : le (pyridyl-2)-phénylcarbinol (F 74°; picrate F 174-175°) a été obtenu par chauffage de la benzoyl-2 pyridine (0,025 mole) en présence de 10 g de potasse dans 40 ml d'éthanol; nous l'avons reproduit par hydrogénation catalytique de la même cétone (nickel de Raney), ainsi que par condensation du pyridyl-2 lithium avec le benzaldéhyde :



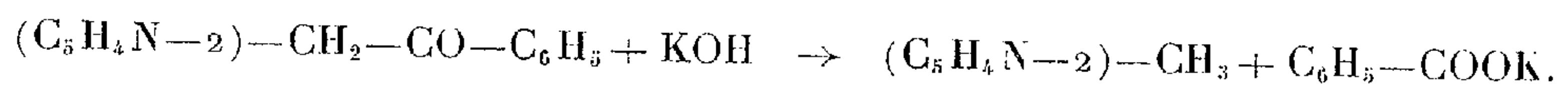
Semblablement, nous avons traité les benzoyl-3 et -4-pyridines par la potasse éthanolique, et isolé :

— le (pyridyl-3)-phénylcarbinol (C_5H_4N—3)—CHOH—C_6H_5; F 65°,5; picrate F 163-164°; déjà décrit sous la forme d'une huile [8] ou à l'état cristallisé F 56 à 65°,5 [9], [10];

— le (pyridyl-4)-phénylcarbinol (C_5H_4N—4)—CHOH—C_6H_5; F 119-120° picrate F 151°; déjà connu comme un solide fondant à 124-126° [7], [9].

Enfin, nous avons préparé, aux fins d'identification, ces deux carbinols par réduction (mélange Zn et Na-alcool) selon Tchitchibabine [7] des benzoylpyridines correspondantes.

D'autres essais d'extension ont échoué : ainsi la phénacyl-2 pyridine subit seulement la coupure en 2-picoline et benzoate :



$$(C_5H_4N-2)-CH_2-CO-C_6H_5+KOH \rightarrow (C_5H_4N-2)-CH_3+C_6H_5-COOK.$$

Par ailleurs, la propionyl-2 pyridine et la cyclohexanone sont incomplètement réduites et conduisent à des mélanges alcool + cétone difficilement séparables. Peut-être convient-il d'invoquer l'existence entre alcool et cétone d'un équilibre du type de celui qu'ont observé Hargreaves et Owen [11] dans des conditions un peu différentes des nôtres.

Les benzoylpyridines, aisément réductibles avec un rendement final de 70 à 80 %, constituent donc un cas privilégié. On est sans doute ici en présence d'un couple redox cétone-alcool qui évoluerait à la faveur des ions alcoolate formés en abondance dans le milieu [12]. La réaction peut, dès lors, être comparée à la réduction des cétones selon Meerwein-Ponndorff-Verley qu'on explique classiquement par un transfert électronique concerté.

Sans préjuger davantage du mécanisme intime de la réaction, nous avons cherché à caractériser, à côté du produit de réduction de la cétone pyridique, le produit d'oxydation du deuxième élément du couple, ici l'alcool qui sert de solvant : dans le cas de l'éthanol, nous avons caractérisé seulement des traces d'acétaldéhyde, et jamais d'acide acétique, ce qui peut s'expliquer par la fragilité en milieu alcalin, de l'aldéhyde, premier stade d'oxydation : on observe en effet, une résine abondante. En revanche, la substitution de l'isopropanol à l'éthanol nous a permis de caractériser facilement la propanone avec un rendement voisin de 60 % (semicarbazone F 190°,5).

La réduction des benzoylpyridines par la potasse éthanolique constitue un nouvel exemple d'application d'une réaction de portée limitée, intéressante en raison de sa grande simplicité d'exécution. Elle peut constituer une voie d'accès commode aux pyridylphénylcarbinols, analogues pyridiques du benzhydrol dont l'intérêt pharmacologique est bien connu.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) M. RUBIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 2075.

(2) A. ZAGOUMENNY, *Ann.*, 184, 1877, p. 174.

(3) P. J. MONTAGNE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 27, 1908, p. 327.
(4) J. A. GAUTIER, M. MIOCQUE et C. LAFONTAINE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1117.
(5) *Voir* par exemple (6) et (7).
(6) J. MODIANO et J. C. PARIAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 1598.
(7) A. E. TCHITCHIBABINE, *Ber. der deutsch. Chem. Gesells.*, 37, 1904, p. 1371.
(8) F. B. LAFORGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2487.
(9) C. H. TILFORD, R. S. SHELTON et M. G. VAN CAMPEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4001.
(10) J. P. WIBAUT, H. VAN DER WOORT et H. MARKUS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 1041.
(11) G. H. HARGREAVES et L. N. OWEN, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 750.
(12) C. PREVOST et C. GEORGOULIS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2234.

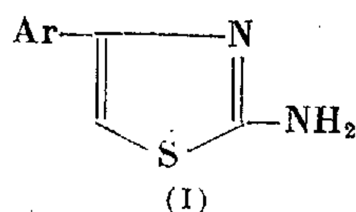
(Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Chimie organique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux dérivés des amino-2 thiazoles.* Note de MM. **Étienne Fournier** et **Louis Petit**, présentée par M. Marcel Delépine.

En vue d'études biochimiques, un certain nombre d'aryl-4 amino-2 thiazoles ont été synthétisés par la méthode de Hantzsch (1) modifiée par Dodson et King (2).

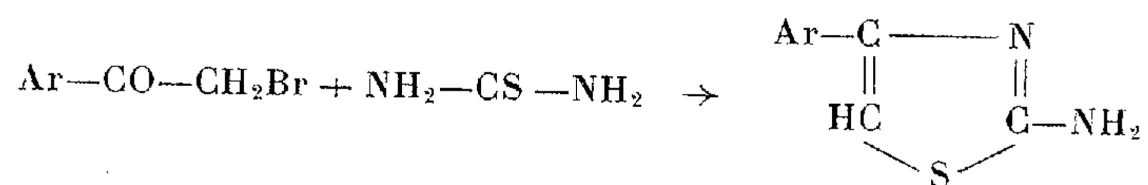
Certains dérivés du thiazole, en particulier ceux qui possèdent un groupement aminé en position 2, ont acquis une grande importance en Biologie au cours de ces dernières années. Leur activité contre le *Trichomonas vaginalis* (3), leurs propriétés inhibitrices vis-à-vis de l'hypophyse chez certains animaux de basse-cour (4) et leur action antithyroïdienne (5) ont été signalées.

Nous avons été amenés à synthétiser une série de nouveaux aryl-4 amino-2 thiazoles de formule générale (I),



ce qui a permis et de donner à cette technique de préparation un caractère plus général et de montrer qu'elle s'applique à des cétones fragiles avec d'excellents rendements.

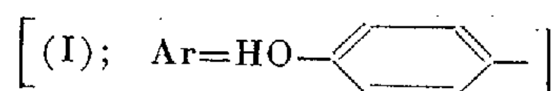
Partie expérimentale. — La méthode de Hantzsch (1) consiste à faire réagir des cétones α halogénées sur la thiourée en milieu alcoolique selon le schéma



Pour s'épargner le stade de la préparation de la cétone α halogénée, la variante proposée par Dodson et King (2) et utilisée avec des cétones arylées à longue chaîne par Buu-Hoï et Petit (6) consiste à faire réagir la cétone Ar—CO—CH_3 sur le thiourée en présence d'iode.

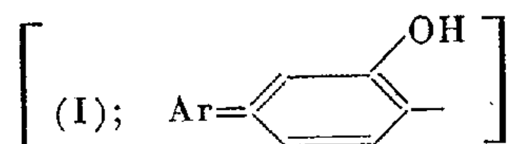
Technique. — Un mélange de cétone : Ar—CO—CH_3 (0,2 mole), de thiourée (0,4 mole) et d'iode (0,2 mole) est chauffé en vase clos au bain-marie bouillant pendant 12 à 18 h. On ajoute de l'eau. L'alcalinisation avec de l'ammoniaque après refroidissement permet l'extraction du produit de réaction à l'éther. Après lavage de la solution éthérée à l'eau, dessiccation sur chlorure de calcium, évaporation du solvant, on cristallise le résidu dans un solvant approprié.

Résultats. — 1° (*p*-hydroxyphényl)-4 amino-2 thiazole



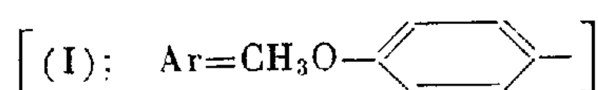
cristaux jaunâtres F 197° cristallisant dans l'eau ($C_9H_8ON_2S$, calculé %, C 56,24; H 4,19; N 14,57; trouvé %, C 56,07; H 4,43; N 14,80);

2° (*o*-hydroxyphényl)-4 amino-2 thiazole



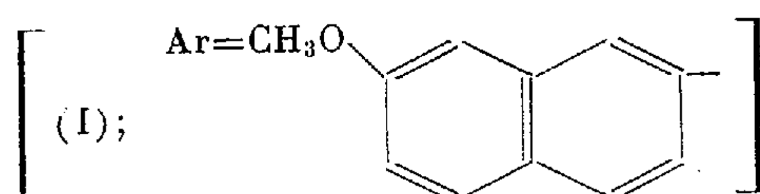
aiguilles incolores cristallisant dans l'éthanol (50°). F 144° ($C_9H_8ON_2S$, calculé %, C 56,24; H 4,19; N 14,57; trouvé %, C 56,00; H 4,40; N 14,46);

3° (*p*-méthoxyphényl)-4 amino-2 thiazole



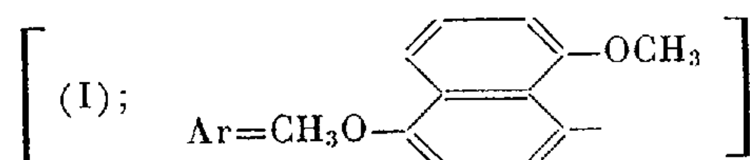
cristaux jaunâtres cristallisant dans le benzène, F 204° ($C_{10}H_{10}ON_2S$, calculé %, C 58,22; H 4,88; N 13,57; trouvé %, C 58,20; H 4,78; N 13,61);

4° (β.méthoxynaphtyl)-4 amino-2 thiazole



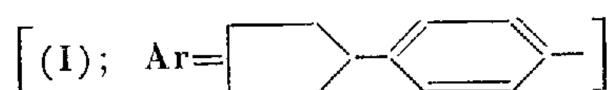
cristaux jaunâtres cristallisant dans l'éthanol (50°). F 160° ($C_{14}H_{12}ON_2S$, calculé %, C 65,60; H 4,72; N 10,93; trouvé %, C 65,62; H 4,63; N 10,76);

5° (α.α'-diméthoxynaphtyl)-4 amino-2 thiazole



cristaux jaunâtres cristallisant dans le méthanol à 70°, F 210° ($C_{15}H_{14}O_2N_2S$, calculé %, C 62,92; H 4,93; N 9,79; trouvé %, C 62,75; H 5,21; N 9,57);

6° *p*-cyclopentanephényl)-4 amino-2 thiazole



cristaux jaunâtres cristallisant dans le benzène, F 145° ($C_{14}H_{16}N_2S$, calculé %, C 68,73; H 6,60; N 11,47; trouvé %, C 68,77; H 6,62; N 11,49).

(1) A. HANTZSCH, *Ber. der deutsch. Chem. Gesells.*, 21, 1888, p. 942; 23, 1890, p. 2339.

(2) M. R. DODSON et L. C. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2242.

(3) S. R. M. BUSHBY, R. D. CATTERALL et M. WILLIAMSON, *Brit. Med. J.*, 1, 1955, p. 78; R. M. STABLER et R. W. MELLENTIN, *J. of Parasitology*, 39, 1953, p. 637.

(4) C. B. HUDSON et J. A. PINO, *Poultry Science*, 31, 1952, p. 1017; J. A. PINO et C. B. HUDSON, *Poultry Science*, 32, 1953, p. 650; J. A. PINO, L. S. ROSENBLATT et C. B. HUTSON, *Proc. Soc. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 201.

(5) A. BURGER, *Medicinal Chimistry* Interscience Publishers, New-York, 1, 1951, p. 484.

(6) N. P. BUU-HOÏ, L. PETIT et N. D. XUONG, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 25, 1958, p. 1437; N. P. BUU-HOÏ, N. D. XUONG et F. ZAJDELA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12, 1945, p. 587

[*Laboratoire de Toxicologie expérimentale (Hôpital Fernand Widal), Paris.*]

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'ammoniaque ou des amines primaires sur le benzène substitué en 1, 2 et 4 par des groupes amino ou hydroxyles, non substitués ou monosubstitués.* Note de MM. **Robert Lantz** et **Élie Michel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré qu'en milieu aqueux à basse température, le groupe placé en position 1 dans le trihydroxy-1.2.4 benzène [1], [2] ou dans un dihydroxy-2.4 aminobenzène [3] est facilement remplacé par le radical amino de l'ammoniaque ou d'une amine primaire. La réaction est due à l'influence conjointe des hydroxyles en 2 et 4. Cette influence est remarquable car l'hydroxyle lié à un noyau aromatique est considéré comme ayant une action désactivante sur les substitutions en ortho et para effectuées à l'aide d'un réactif nucléophile [4].

Afin d'expliquer la substitution des hydroxyles de la phloroglucine, plusieurs auteurs ont supposé que ces groupes étaient transformés en oxygènes cétoniques avant de réagir. Un mécanisme analogue de « cétonisation » serait d'ailleurs applicable au cas de la substitution d'un amino car celui-ci pourrait être transformé de façon semblable en imino cétiminique. Ce mécanisme est cependant insuffisant pour expliquer à lui seul la réaction étudiée, en particulier parce qu'il ne permet pas de déterminer la place du groupe substitué.

Dans le travail expérimental résumé dans cette Note nous avons cherché à réunir des informations pour établir une meilleure explication du phénomène, en examinant tout d'abord si le mécanisme précédent pouvait lui servir de base. Nous avons effectué des opérations dans des conditions analogues à celles déjà utilisées mais avec d'autres dérivés trisubstitués du benzène. Nous avons employé des corps résultant du remplacement d'un ou plusieurs hydroxyles du trihydroxy-1.2.4 benzène par des groupes amino ou méthoxyle, en excluant les dihydroxy-2.4 aminobenzènes déjà étudiés. Les groupes précédents ont été choisis parce qu'on peut les considérer comme étant les plus voisins de l'hydroxyle et parce qu'ils diffèrent l'un de l'autre par leur aptitude à se « cétoniser ».

Nous avons conservé à l'abri de l'air à la température ordinaire ou à 37°, des solutions aqueuses contenant pour 1000 cm^3, 0,1 à 0,3 mol du dérivé benzénique et une quantité moléculaire d'ammoniaque ou de méthylamine 3,5 à 5,5 fois supérieure. Dans certains cas nous nous sommes contentés d'aciduler ensuite la solution et de l'examiner par chromatographie sur papier, en comparaison avec des solutions de corps de référence, comme nous l'avons fait précédemment [1], [3]. Dans d'autres cas nous avons isolé le produit formé ou l'un de ses dérivés d'acétylation.

On constate ainsi que le dihydroxy-2.4 méthoxybenzène (méthoxy-4 résorcine) n'est pas altéré après 8 jours de conservation, en solution ammo-

niacale, à 37°, alors que le corps correspondant, non méthylé, est à peu près complètement transformé à 20°, après 1 h [1]. Il en résulte que contrairement à l'hydroxyle et à l'amino, le méthoxyle n'est pas réactif en position 1 Nous donnerons plus loin une autre confirmation de ce fait qui s'explique bien si l'on admet l'hypothèse de la cétonisation nécessaire du groupe éliminé.

Nous avons examiné aussi l'influence de la nature du groupe en position 4, en utilisant tout d'abord l'amino-4 dihydroxy-1.2 benzène (amino-4 pyrocatéchine). En laissant le chlorhydrate de ce corps en solution ammoniacale pendant 5 jours à 20°, on constate par chromatographie qu'il s'est transformé en grande partie, en donnant naissance à un produit nouveau sur lequel nous reviendrons ultérieurement et à de l'hydroxy-2 diamino-1.4 benzène (hydroxyparaphénylènediamine) dont on peut isoler le chlorhydrate. En traitant celui-ci, à l'ébullition par un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium, on forme un dérivé acétylé qu'on identifie avec le dérivé triacétylé d'une hydroxyparaphénylènediamine de référence. Les deux corps cristallisés dans l'eau de la même façon fondent, le premier à 234°, le second à 232,5-233° et leur mélange à 232°,5.

On peut également remplacer, dans la même matière première, le groupe amino en position 1 par un méthylamino, en la traitant pendant 4 jours à 37° par une solution aqueuse de méthylamine. Il se forme du méthylamino-1 amino-4 hydroxy-2 benzène dont nous avons isolé le chlorhydrate. Celui-ci traité en solution aqueuse bicarbonatée par de l'anhydride acétique fournit un dérivé diacétylé de point de fusion 238° qui a été analysé.

Le méthylamino ainsi introduit peut d'ailleurs être substitué par un amino. On réalise l'opération en traitant le chlorhydrate précédent par une solution aqueuse de sesquicarbonate d'ammoniaque. On constate par chromatographie la formation d'hydroxyparaphénylènediamine qu'on caractérise aussi sous forme de dérivé triacétylé, en opérant comme il a été indiqué plus haut. Après trois cristallisations dans l'eau on obtient un produit fondant à 234-235°, à la même température que le dérivé triacétylé de référence cristallisé de la même façon et que le mélange des deux corps. Cette expérience confirme la position 1 du méthylamino dans le produit de départ.

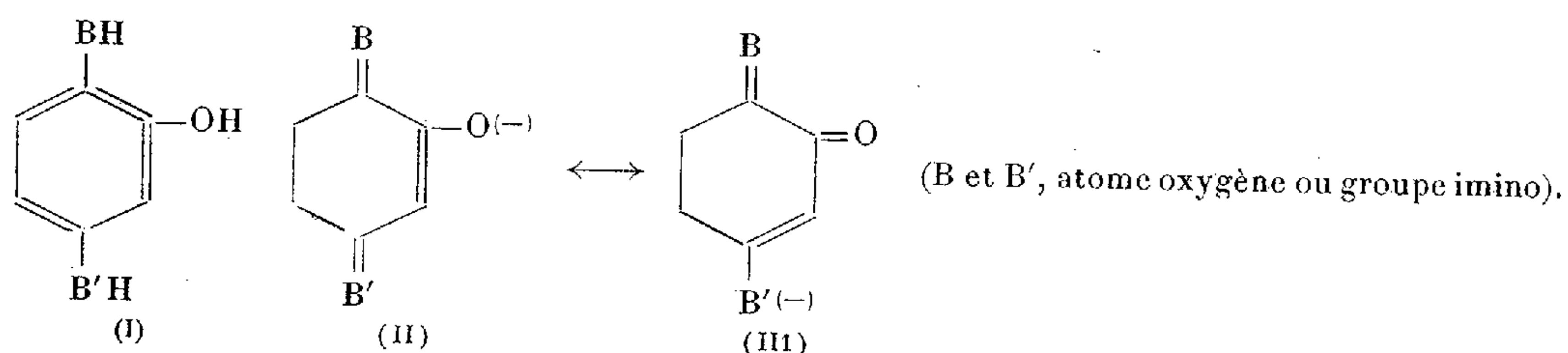
On a également constaté par chromatographie qu'en présence d'ammoniaque, le méthylamino-4 dihydroxy-1.2 benzène est facilement transformé et qu'au contraire le méthoxy-4 dihydroxy-1.2 benzène et l'amino-4 hydroxy-2 méthoxybenzène restent inaltérés après 8 jours à 37°.

L'expérience faite avec ce dernier corps confirme l'absence de réactivité du groupe méthoxyle en position 1. Les autres prouvent qu'en position 4, l'amino active la substitution du groupe placé en 1 et qu'au contraire le méthoxyle ne l'active pas. Ce sont donc les mêmes groupes, hydroxyle et amino, qui sont substituables facilement en position 1 et activants en position 4. Comme ces groupes sont justement ceux qui ont la propriété

d'être « cétonisables », on est conduit à supposer l'existence d'un produit intermédiaire de la réaction dans lequel les groupes en 1 et 4 auraient la structure cétonique.

L'étude de l'action des groupes OCH_3 et NH_2 placés en 2 a été réalisée en conservant à 37° des solutions ammoniacales de méthoxy-2 dihydroxy-1.4 benzène (méthoxyhydroquinone), d'amino-2 dihydroxy-1.4 benzène (aminohydroquinone), de diamino-2.4 hydroxybenzène, et de diamino-3.4 hydroxybenzène. On constate après 9 à 30 jours que ces produits ne sont pas transformés ou le sont très faiblement. Il en résulte que parmi les groupes examinés, l'hydroxyle est le seul à présenter nettement des propriétés activantes en position 2. On peut attribuer le comportement spécial de ce groupe au fait qu'il conserverait la structure énolique dans le produit intermédiaire de la réaction et qu'en outre il s'y trouverait à l'état ionisé. Le méthoxyle et l'amino seraient inactifs parce qu'ils ne seraient pas ionisés.

On peut résumer les résultats expérimentaux de notre travail, en inscrivant sur une formule (I) les différents caractères que nous avons constatés chez les corps capables de réagir. Il est probable que tous les corps représentés par cette formule possèdent cette capacité. D'autre part les considérations que nous avons fournies pour expliquer la réaction conduisent à l'hypothèse selon laquelle il se forme un produit intermédiaire représenté par la mésomérie II ⟷ III. Cette hypothèse dont nous avons déjà signalé un cas particulier ([1]) sera examinée de façon plus détaillée dans une autre publication.



(B et B', atome oxygène ou groupe imino).

([1]) R. Lantz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2045.
([2]) R. Lantz et E. Michel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2185.
([3]) R. Lantz et E. Michel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2984.
([4]) Berliner et Monack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1574.

(*Laboratoires*, 13, *rue Gabriel-Péri, La Courneuve.*)

GÉOLOGIE. — *Le sillon du Flysch éocène en Méditerranée occidentale.* Note (*) de M. **Michel Durand Delga**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les unités paléogéographiques Est-Ouest, qu'esquissaient les remarquables synthèses de P. Fallot et de L. Glangeaud, apparaissent clairement en Méditerranée occidentale aux diverses époques du Crétacé. J'ai contribué en particulier à définir un géosynclinal rempli de Flyschs crétacés sur l'emplacement de l'actuelle fosse entre Baléares et Berbérie (1) : nous allons en examiner le sort au cours de l'Éocène.

1. *Au Maroc.* — On sait que dans le Prérif s'est déposé, pendant tout l'Éocène, une épaisse série marneuse.

Beaucoup plus au Nord, dans la « zone marno-schisteuse » (2), un deuxième sillon marin aurait vu le dépôt, en transgression sur le Crétacé, d'un Flysch lutétien et priabonien. Ce sillon se serait étendu sur l'emplacement de l'actuelle Dorsale calcaire, où P. Fallot a noté la transgression du Lutétien conglomératique et de l'Éocène supérieur, surtout formé de marnes roses.

De récents travaux (3) ont prouvé que le Flysch éocène de la zone marno-schisteuse appartient à des nappes ultra-rifaines, d'origine lointaine, principalement à la « nappe des Beni-Ider ».

Dans les Flyschs ultra-rifains, l'Éocène inférieur montre à la base des calcaires gris à débris de *Microcodium* et, plus haut, une alternance de bancs calcaires microbréchiques à *Discocyclina seunesi* et de marnes versicolores. L'Éocène moyen, sous des faciès analogues, est riche en niveaux de conglomérats polygéniques : il est daté, ainsi que la base de l'Éocène supérieur, par des Nummulites et des Orthophragmines. Puis viennent des marnes rosées, sableuses et micacées : c'est l'amorce, au Priabonien, du régime franchement flysch de l'Oligocène.

2. *En Andalousie.* — Les unités du Flysch rifain se poursuivent (4) dans la zone du Flysch gaditan, où J. Gavala, M. Blumenthal et A. Robaux avaient autrefois caractérisé Lutétien et Priabonien. Plus récemment J. Didon a montré que, dans sa « nappe d'Algésiras » l'Éocène supérieur à débris de *Microcodium*, l'Éocène moyen, riche en poudingues, et l'Éocène supérieur rougeâtre ressemblent en tous points à ceux de la « nappe des Beni-Ider » du Maroc. Ce Flysch éocène ultra-bétique, principalement localisé à l'Ouest de la ligne Estepona-Gaucin, se poursuit vers le Nord-Est jusque près de Ronda, comme j'ai pu le constater récemment avec P. Chauve, J. Didon et St. Dürr.

3. *En Algérie.* — On admet généralement (5), (6) que l'Atlas littoral était émergé à l'Éocène inférieur. A l'Éocène moyen, un étroit bras de mer à dépôts néritiques aurait envahi le domaine de la « Chaîne calcaire ». Ses rapports avec le sillon tellien plus méridional, où se déposait à l'Éocène une puissante série marneuse, ne sont pas précisés. La phase majeure

« pyrénéenne » aurait précédé la transgression de l'Éocène supérieur, discordant sur les diverses zones paléogéographiques antérieures, dont le rôle serait terminé ([5]). Autour de la Chaîne calcaire et sur les massifs kabyles, la présence d'un Flysch argilo-marno-gréseux à lits calcaires aurait traduit ([6]) la submersion progressive des reliefs kabyles par la mer priabonienne d'abord, oligocène ensuite.

Des conglomérats et calcaires à Lépidocyclines et *Miogypsinoides* indiquent l'âge oligocène de la base de la série transgressive sur le socle primaire, au Chénoua, en Grande et en Petite Kabylie. Le Flysch « oligocène » venant plus haut comporte, à certains niveaux, des Foraminifères, soit crétacés, soit lutétiens, soit priaboniens, que *tous* les auteurs récents — et moi-même ([7]) — avons, à la suite de J. Flandrin ([6]), systématiquement supposé être remaniés dans l'Oligocène : de tels remaniements, évidents quand il y a mélange de faunes, sont impossibles à évoquer dans le cas d'associations homogènes incluses dans des roches peu ou pas détritiques.

A l'image du Nord du Rif ([3]), il me paraît actuellement évident que, sur n'importe quels terrains (en particulier sur l'Oligocène transgressif des massifs kabyles), se sont avancées une série de nappes de glissement ultra-kabyles, dont le matériel flysch présente des faciès voisins de ceux des nappes homologues, ultra-rifaines, du Maroc.

Si l'Éocène inférieur n'a pas encore été caractérisé dans les Flyschs kabyles, des faunes homogènes de l'Éocène moyen (Lutétien et « Auversien » au sens alpin) ont été citées au Chénoua [([6]), p. 253], au Nord de la Grande Kabylie ([8]), à l'Est des Babors ([7]), en divers points de la Petite Kabylie ([7]), dans le « complexe calcaro-marno-schisteux » de l'Est de la Chaîne numidique ([9]) et dans l'Edough (Hilly, 1957). Partout, cet Éocène moyen probable, très marneux, est riche en lits de calcaires organogènes, souvent microbréchiques, à Mélobésiées, Nummulites, Orthophragmines. Rappelons que L. Glangeaud [([5]), p. 289] avait depuis longtemps soupçonné l'existence de Lutétien dans le Flysch de sa « zone Id ».

Quant à l'Éocène supérieur, sa présence est prouvée en de nombreux points : « flysch à petites Nummulites » du littoral à l'Ouest d'Alger ([5]), du Nord de la Grande Kabylie ([6]), ([8]), du Sud-Est de la Petite ([9]). Comme dans le Rif, ce Priabonien comporte un précieux niveau-repère : les marnes schisteuses rouge-violacé à lits de calcaires à *Numm. fabianii*.

4. *En Sicile.* — Dans le Nord-Est de cette île, L. Ogniben ([10]) vient de décrire, sous le nom de « Sicilides », des Flyschs charriés, d'origine septentrionale, qu'on pourrait dire « ultra-calabrais », tardivement chevauchés par le socle péloritain (« Calabrides » de Quitzow). Ses nappes de Troïna et de Cesaro comportent — comme la nappe des Beni-Ider du Rif — des argiles versicolores avec minces lits de calcaires à Nummulites de l'Éocène inférieur et moyen (« A. S. »), passant vers le haut à des alternances calcaro-marneuses de l'Éocène moyen et supérieur. Sur le Paléozoïque des Cala-

brides, L. Ogniben note en outre (à l'image de la Grande et de la Petite Kabylie) un « complexe sud-liguride », constitué principalement par un Éocène charrié, identique à celui des nappes sicilides plus méridionales.

Conclusions. — Dans les séries à faciès flysch (*s. l.*) du Sud-Ouest de l'Andalousie, du Nord du Rif, des Kabylies et de Sicile, des associations homogènes de grands Foraminifères de l'Éocène moyen et de l'Éocène supérieur sont depuis longtemps connues. Mais, si la présence de formations lutétiennes et priaboniennes a toujours été affirmée dans les Flyschs rifain et andalou, en Algérie et en Sicile ont été invoqués longtemps — à tort, dans bien des cas — des remaniements massifs de faunes dans l'Oligocène.

Entre les Flyschs du Crétacé supérieur et ceux du Lutétien, il y a probablement continuité de sédimentation, car l'Éocène inférieur a pu déjà être caractérisé en certains secteurs.

Le caractère allochtone des Flyschs éocènes est appuyé par des levers cartographiques au Maroc, en Andalousie et en Sicile. En ce qui concerne le littoral algérien, il est basé sur l'interprétation de travaux anciens et devra donc être confirmé par des recherches nouvelles.

Sous cette réserve, il est permis d'affirmer que le long sillon à remplissage de Flyschs qu'on a vu naître à la fin du Jurassique (¹), sur l'actuel emplacement de la Méditerranée entre l'arc de Gibraltar et celui de Calabre, a continué d'exister à l'Éocène. L'épaisseur réduite et les faciès calcareux de cette période traduisent cependant un net ralentissement, tant de la subsidence que des arrivées détritiques à partir des zones émergées nourricières.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(¹) M. Durand Delga, *Rdc. Acc. Lincei*, séance du 10 décembre 1960 (sous presse).

(²) P. Fallot et L. Doncieux, *Bol. Inst. geol. y min. España*, 54, 1936.

(³) M. Durand Delga et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2364; *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 22.

(⁴) J. Didon, *Bull. Soc. géol. Fr.*, séance du 28 mars 1960 (sous presse).

(⁵) L. Glangeaud, *Bull. Serv. Carte géol. Alg.*, 2e série, n° 8, 1932.

(⁶) J. Flandrin, *Bull. Serv. Carte géol. Alg.*, 2e série, n° 19, 1948.

(⁷) M. Durand Delga, *Bull. Serv. Carte géol. Alg.*, 2e série, n° 24, 1955.

(⁸) P. Muraour, *Publ. Serv. Carte géol. Alg.*, Bull. n° 7, 1956.

(⁹) P. Deleau, *Bull. Serv. Carte géol. Alg.*, 2e série, 1938.

(¹⁰) L. Ogniben, *Riv. min. sicil.*, 11, nos 64-65, 1960, p. 183-212.

(*Laboratoire de Géologie dynamique, Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *L'âge des « calcaires de Vallouise » (zone subbriançonnaise à l'Est du massif du Pelvoux)*. Note (*) de M. **Jacques Debelmas**, transmise par M. Léon Moret.

Ces calcaires sont d'âge jurassique moyen et il y a lacune à peu près totale du Lias, ce qui permet le raccord entre la série de Vallouise et les écailles les plus internes du Morgon, au Sud de la Durance.

Sur la bordure orientale du Pelvoux, la zone subbriançonnaise, si largement développée au Nord, en Maurienne, s'amincit à l'affleurement, d'abord par laminage et aussi parce qu'elle est plus largement recouverte par les unités briançonnaises. Ce secteur, qui s'étend entre le col du Galibier et Vallouise-l'Argentière, était encore mal connu, mes recherches antérieures ([1]) ayant porté surtout sur la « Fenêtre de l'Argentière ».

Le terme le plus caractéristique de la série de Vallouise est une grande dalle de calcaires zoogènes plaquetés, qui jouent un certain rôle morphologique en raison de leur dureté relative (pointe des Neyzets, au-dessus du col de l'Eychauda, 2 734 m). Depuis P. Termier, ils sont désignés sous le nom de « calcaires de Vallouise » et l'on pensait qu'ils représentaient une série compréhensive Lias-Dogger-Callovien ([2]). Ils reposent sur les dolomies et cargneules du Trias supérieur, niveau dans lequel s'est fait partout le décollement principal de la série.

Or, en plusieurs points (environs du col de l'Eychauda notamment) les calcaires de l'extrême base de la formation m'ont livré de beaux échantillons de *Cladophyllia radiata* Koby ([3]), espèce du Bajocien supérieur et du Bathonien, ainsi que des Nérinées très allongées et très fines (*Nerinella* ou *Bactroptyxis* ?) malheureusement indéterminables, mais qui sont fréquentes dans le Dogger briançonnais. Ces niveaux en petites plaquettes oolithiques ou pisolithiques, à patine jaune ou rousse, étaient considérés autrefois comme liasiques, voire même rhétiens. Les fossiles ayant été trouvés à 4 ou 5 m environ au-dessus du contact avec le Trias, on ne peut exclure la possibilité de l'âge liasique des minces assises inférieures. Mais on n'en a aucune preuve et de toute façon ce Lias serait excessivement réduit. Le faciès de ces assises inférieures est, d'autre part, très analogue à celui des assises à Polypiers et à Nérinées, et bien différent de celui de l'unique et minuscule lentille que j'attribue au Lias (Sud du col de l'Eychauda, coordonnées Lambert 929×300,14). Celle-ci est représentée par un calcaire à silex noirs, malheureusement sans fossiles, mais identique au Lias briançonnais du massif de Peyre-Haute et surtout au Lias subbriançonnais du massif du Morgon (Sinémurien).

Cette lentille indiquerait que le Lias a probablement existé dans l'unité de Vallouise, mais a dû être détruit lors de la reprise de sédimentation du Jurassique moyen.

L'unité de Vallouise est donc l'une des rares séries subbriançonnaises qui ne possède pas de Lias, ainsi que le pressentait Ch. Pussenot ([4]). On a, dès lors, une certaine difficulté à la distinguer de la série briançonnaise sus-jacente (« 2e écaille » du massif de Montbrison) dont le Jurassique et le Crétacé sont très voisins, mais qui possède d'épais calcaires triasiques.

Cette observation nouvelle présente aussi l'intérêt de permettre un raccord entre l'unité de Vallouise et les écailles subbriançonnaises disloquées qui deviennent la règle au Sud de la Durance. En effet, la disparition presque complète du Lias dans la série de Vallouise au profit du Jurassique moyen qui devient épais (100 à 200 m), évoque immédiatement les digitations supérieures (internes) du Morgon, où le Lias supérieur manque totalement et où persiste seulement le Lias inférieur sous la forme de calcaires à silex amincis. Le Dogger y est également très analogue aux calcaires de Vallouise : on y retrouve même au sommet les niveaux conglomératiques que j'ai observés très régulièrement à ce niveau, entre Vallouise et la vallée de la Guisane.

Série de Vallouise et séries internes du Morgon appartiennent donc probablement au même domaine de sédimentation, la première étant, semble-t-il, plus interne que les deuxièmes, au moins dans leurs parties visibles. En tout cas leur position vis-à-vis du Briançonnais immédiatement sus-jacent est la même et indique qu'elles correspondent au domaine subbriançonnais le plus interne connu, au moins au Nord de l'Argentera.

Vers le Nord, la série de Vallouise n'a pas de prolongement, étant relayée dès les crêtes du Galibier par la zone du Pas du Roc plus externe et, de ce fait, à Lias bien développé.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) J. Debelmas, *Les zones briançonnaise occidentale et subbriançonnaise entre Vallouise et Guillestre (Hautes-Alpes)* (*Mém. S. Carte géol. Fr.*, 1955).

(2) M. Gignoux et D. Schneegans, *Sur l'âge des « calcaires de Vallouise » près Briançon* (*C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 5 mars 1934).

(3) Déterminés par comparaison avec des échantillons exactement identiques venant également de ces calcaires de Vallouise et étudiés en 1952 par J. Alloiteau.

(4) Ch. Pussenot, *La nappe du Briançonnais et le bord de la zone des schistes lustrés entre l'Arc et le Guil*, Grenoble, 1930, p. 108.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur la sidéritisation d'oolithes chloriteuses au sommet de la couche de minerai de fer de Saint-Rémy (Calvados).* Note (*) de M. **Georges Courty**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une couche de minerai oolithique, interstratifiée dans un synclinal paléozoïque, constitue le gisement de fer de Saint-Rémy. Dans une Note antérieure ([1]) nous avons envisagé les rapports de l'oligiste et de la sidérite, dans les enveloppes d'oolithes, pour le faciès « hématite » de la couche. Celle-ci est représentée, au-dessus de cet épisode oxydé, par un ensemble qui témoigne de conditions réductrices de sédimentation. Le sommet de ce dernier, par quoi s'achève la couche, est constitué par une formation dont la coloration gris bleuâtre, qui lui a valu le nom de « bleu du toit », est due à l'abondance de chlorite.

Une coupe, relevée à l'étage zéro de la mine, a montré la prédominance, dans le bleu du toit, de faciès gréseux caractérisés tant par l'importance d'une mésostase essentiellement chloriteuse que par l'abondance de grains de quartz à contours subanguleux. Sauf à la base de cette formation, où elles sont nombreuses, les oolithes sont rares ou absentes. Il s'agit d'un faciès à la fois détritique et formé en milieu réducteur, comme le montre, outre l'état de valence du fer, la présence de graphite et de sulfures. Toutefois, vers le sommet de cette formation, on observe un horizon à oolithes très abondantes, où le ciment qui englobe celles-ci ne renferme qu'une faible quantité de quartz.

Dans cet horizon sommital, un certain nombre d'oolithes ont leurs enveloppes constituées exclusivement de chlorite. Comme toutes les enveloppes chloriteuses, elles offrent une zonalité en ellipses concentriques d'une extrême netteté et d'une finesse plus remarquable encore que celle observée dans les oolithes d'oligiste. Cette structure se manifeste, en lame mince, par une très légère oxydation qui s'est développée préférentiellement selon certains feuillets ou par des variations dans l'intensité du polychroïsme, assez considérables pour que celui-ci, décelable en fait seulement dans certaines écailles, en précise l'individualisation. Entre nicols croisés elle est plus frappante encore, en raison de faibles, mais constantes, différences de biréfringence entre zones successives. En lumière réfléchie analysée on l'observe également, bien qu'avec moins de netteté, grâce à une succession de zones concentriques dont les réflexions internes verdâtres, alternativement plus claires et plus foncées, correspondent sans doute à des différences de cristallinité et de composition. Une structure fibro-radiée se superpose à la précédente et il en résulte, entre nicols croisés, une croix noire, observable non seulement en lumière transmise, mais aussi, quoique de façon beaucoup plus floue, en lumière réfléchie ; en lame mince, l'épaisseur de cette croix varie constamment d'une zone à la suivante

et souligne ainsi la structure concentrique. Il est à remarquer que de telles enveloppes, bien qu'au contact d'un ciment ordinairement chloriteux, donc minéralogiquement identique, présentent, par rapport à ce dernier, une démarcation extrêmement précise et que la zonalité corticale garde toute sa finesse, si près qu'on soit de la bordure des oolithes.

Mais les enveloppes les plus nombreuses sont formées par l'association de chlorite et de sidérite. Les rapports des deux minéraux, qui ne sont pas sans rappeler ceux décrits, entre l'oligiste et la sidérite, dans l'hématite du même gisement, sont particulièrement nets dans les enveloppes où le carbonate n'atteint pas une trop forte proportion. A la différence de celles observées au sein de l'hématite, la majorité des auréoles de sidérite s'étendent ici sur la totalité ou la quasi-totalité d'une ellipse; mais il n'est pas rare de rencontrer encore des auréoles limitées à des portions restreintes d'ellipses et il est fréquent que celles qui décrivent un tour presque complet présentent, en plusieurs points, des solutions de continuité. L'existence de filets carbonatés, distincts dans certains secteurs et coalescents dans d'autres, montre qu'il ne s'agit pas d'une alternance de zones successives, de constitution différente, correspondant à des conditions oscillatoires de dépôt, mais d'un phénomène de remplacement. Il règne toujours un contraste marqué entre la fine zonalité du silicate et les auréoles grossières de sidérite dont l'épaisseur correspond à celle de plusieurs zones successives de chlorite et varie constamment, pour chacune d'elles, d'un point à un autre de l'ellipse.

Dans certaines enveloppes, où les auréoles sont assez rapprochées, le développement de la sidérite revêt l'allure d'une sorte de toile d'araignée où des filets de direction radiale, ou simplement transversale, assurent, en de nombreux points, la liaison entre des auréoles concentriques à contours très capricieux. Quand la sidérite devient fortement prédominante, les auréoles carbonatées s'anastomosent et ne sont plus séparées que par des feuillets discontinus de chlorite. De ce fait, la zonalité du silicate devient confuse et il peut sembler, à première vue, difficile d'établir les rapports des deux minéraux. Mais ce développement de la sidérite a, en réalité, pour effet d'oblitérer profondément la structure oolithique. Il est difficile d'observer de véritables zones concentriques puisque les auréoles chevauchent constamment les unes sur les autres et que leur démarcation, là où les feuillets intercalaires de chlorite disparaissent, devient très floue. La structure n'est pratiquement pas fibroradiée : l'extinction, en section polie, de la sidérite, au lieu d'être progressive, se fait selon des secteurs discontinus et, dans ceux-ci, on observe souvent des filets qui ne s'éteignent pas avec l'ensemble du secteur, mais en même temps qu'un secteur voisin.

Cette manière d'être de la sidérite, jointe au fait qu'il existe des enveloppes exclusivement silicatées, mais aucune où la chlorite soit absente, montre que le carbonate ferreux est, là encore, le résultat d'une métasomatose. Mais, ici, les auréoles de sidérite, en décrivant le plus souvent la

quasi totalité d'une ellipse, semblent sans relation avec les phénomènes de compaction, suggérés, dans les oolithes du faciès hématite, par l'accumulation de carbonate aux extrémités d'enveloppes aplaties. C'est dans la partie médiane ou interne de l'enveloppe qu'elles se répartissent fréquemment. Le ciment est généralement très pauvre en carbonate, même au contact d'enveloppes fortement métasomatosées par la sidérite. Dans certaines oolithes où s'observent des phénomènes d'abrasion, la limite externe des enveloppes recoupe à l'emporte-pièce des auréoles carbonatées et l'on peut trouver dans les noyaux des fragments d'écorces d'oolithes affectés par la sidéritisation.

Tout ceci conduit à penser qu'un tel phénomène est peut-être le résultat d'une évolution à l'état libre, avant inclusion dans le ciment, d'oolithes primitivement chloriteuses. Cette sidérite corticale, à la différence de celle des noyaux, présente en lame mince une coloration fortement brunâtre. L'hématite cryptocristalline qu'elle renferme résulte de l'impossibilité, pour le fer trivalent, de participer à la formation du carbonate, ce qui amène son individualisation sous forme d'oxyde au cours de la métasomatose. On sait que la chlorite est en équilibre aussi bien avec la sidérite qu'avec l'oligiste [2] et que les silicates de fer, qui montrent dans leur composition un rapport variable du fer ferreux et du fer ferrique, prennent naissance dans un domaine étendu de potentiels d'oxydoréduction. Ainsi plus qu'une réaction de réduction dans un milieu qui par lui-même était relativement réducteur, la sidéritisation des enveloppes apparaît plutôt, ici, comme une réaction de carbonatation. Au lieu d'être le résultat d'une brutale rupture d'équilibre physicochimique qui s'établirait dans le sédiment après son dépôt et qui appartient à la diagénèse habituelle, elle serait ici le fait de la transformation des oolithes avant leur dépôt, en somme le résultat d'un type particulier d'halmyrolyse.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2237.

(2) W. C. Krumbein et R. M. Garrels, *J. Geol.*, 60, 1952, p. 1-33.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.*)

AÉRONOMIE. — *L'émission de la raie rouge du ciel nocturne dans la zone intertropicale.* Note de MM. **Daniel Barbier, Gilbert Weill, José Daguillon et Jean Marsan**, transmise par M. Jean Coulomb.

Les observations effectuées à Tamanrasset (lat. 22° 47′ N) pendant l'Année Géophysique, puis d'autres plus complètes en janvier 1960, avaient montré [1] que le comportement de la raie rouge du ciel nocturne est dans cette station complètement différent de celui observé couramment dans les régions tempérées. En particulier, un arc lumineux subvisuel appelé arc tropical, orienté très sensiblement suivant un parallèle géographique, avait été découvert et l'étude de ses propriétés avait été amorcée [2].

A partir de deux stations convenablement disposées il serait possible de déterminer l'altitude de cet arc par triangulation. Il serait souhaitable également de reconnaître quelles sont les particularités de l'émission de la raie rouge dans toute la zone intertropicale. C'est afin de résoudre ces problèmes que nous avons procédé en novembre 1960 à une nouvelle campagne d'observations. Un photomètre rotatif a été mis à nouveau en service à la Station de Tamanrasset et un autre appareil identique a été monté sur un avion B 17 appartenant à l'Institut Géographique National.

L'itinéraire de l'avion a été le suivant : Creil, El Goléa, Tamanrasset, Brazzaville, Salisbury, Johannesburg, Livingstone, Brazzaville, Fort Lamy, Tamanrasset, Perpignan, Creil. Les observations ont été faites pendant la partie africaine du trajet.

La triangulation de l'arc tropical a donné les valeurs suivantes :

13 novembre 1960	de 20 h 45 m à 22 h 18 m	$H = 260 \pm 10$ km
14 » »	de 19 h 15 m à 20 h 27 m	$H = 310 \pm 10$ km
	à 23 h	$H \leq 260$ km
24 » »	de 23 h 00 m à 0 h 30 m	H croît de 240 ± 30 à 400 ± 30 km

Les heures sont en T. U.; les erreurs probables sont estimées.

Nous avons reconnu les structures suivantes dans l'émission de 6 300.

L'arc tropical nord : celui qu'on observe à Tamanrasset. Pendant la première partie de la nuit il se trouvait en moyenne au voisinage de la latitude de + 22°, plus tard il descendait jusqu'à + 16°.

L'arc tropical sud : beaucoup moins bien marqué que l'arc nord; en première partie de la nuit il était en moyenne vers — 15° de latitude et en seconde partie vers — 7°. On ne peut pas douter que les différences de propriétés entre les deux arcs proviennent d'un effet saisonnier.

L'arc équatorial : il a été observé en première partie de la nuit, extrêmement intense à 21 h 15 m (heure locale) le 17 novembre. En deuxième partie de la nuit il était faible. Sa latitude reste toujours assez voisine

de 0°. La découverte de cette structure rend compte des observations de A. et D. Delsemme [3].

Dans toute la région intertropicale les structures précédentes ont été observables, aussi, avec la raie verte de l'oxygène.

Les observations faites au sol à Tamanrasset ont confirmé les résultats de janvier. L'arc était en moyenne situé un peu plus au Sud, ce qui peut provenir d'un effet saisonnier.

Dans la nuit du 12 au 13 novembre on a pu observer à Tamanrasset les effets de la très grosse perturbation magnétique et ionosphérique sur l'émission de la raie rouge : au début des observations à 19 h 40 m son intensité était environ le quart de l'intensité usuelle, l'arc était visible et, en outre, il y avait une émission tout à fait anormale vers le Nord, manifestement de nature aurorale, discernable jusque vers 22 h 40 m. L'arc était faible, mobile et parfois peu reconnaissable jusqu'à 22 h 00 m. L'intensité devint alors plus forte que la normale. Un peu plus tard l'émission était très irrégulière et jusqu'à la fin des observations à 0 h 16 m (lever de la Lune) on ne peut plus parler d'un arc. La perturbation un peu moins forte du 15 au 16 novembre n'a pas produit d'effets particuliers sur l'émission de 6 300.

(1) D. Barbier, *Annales de Géophysique*, 15, 1959, p. 179.
(2) D. Barbier et J. Glaume, *Annales de Géophysique*, 16, 1960, p. 319.
(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 383.

(*Institut d'Astrophysique.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur l'évolution de l'*Urophlyctis Alfalfae (*Lagh.*) *Magn.* Note de Mme **Panca Heim**, présentée par M. Roger Heim.

La description du thalle et du développement de l'*Urophlyctis Alfalfæ*, champignon inférieur de l'ordre des Chytridiales, qui provoque la tumeur marbrée de la luzerne, n'a pas donné satisfaction à la plupart des auteurs.

Pour certains, le stade initial du parasite se manifeste sous la forme d'un petit corps arrondi, la cellule turbinée (turbinate bodie) ou Sammelzelle. Cette cellule uninucléée, sous l'influence de la nourriture, s'agrandit, divise plusieurs fois son noyau et devient une vésicule plurinucléée capable de bourgeonner et de se ramifier en donnant des filaments, dits de croissance et d'absorption, qui peuvent envahir d'autres cellules de l'organe atteint, racines ou bases de la tige.

Le cytoplasme et les noyaux de la vésicule passent à travers les filaments vers leurs extrémités qui se dilatent en donnant d'autres vésicules qui se comporteront à leur tour comme celle qui leur a donné naissance. Chaque vésicule est capable de former une spore de conservation ou « dauerspore », chronisporocyste ou kyste, selon les auteurs. Ces kystes s'entourent d'une membrane épaisse jaune-brunâtre et produisent, en germant, des zoospores qui propagent la maladie.

D'après Wilson, ce champignon ne possède pas de filaments et le mycélium décelé dans les vieilles tumeurs n'a aucun rapport avec le parasite responsable de la maladie. Pour cet auteur, le champignon se présente sous l'aspect d'un plasmode, masse irrégulière et fluide qui circule entre les cellules tumorales, pénètre à leur intérieur, se développe, se fragmente et bourgeonne. Il peut s'entourer d'une membrane et devenir une spore de repos qui donnera un sporange lequel, au moment de la germination, fournira des zoospores de taille inégale. Ces éléments deviennent amiboïdes après une période de mouvement.

Wislon, n'ayant pas reconnu dans ce champignon les caractères attribués à ce genre, préconise une reprise attentive de l'étude de cette espèce et des observations plus complètes. Cet auteur va même plus loin et se pose la question de savoir si les Chytridinées ont vraiment trouvé leur place parmi les Phycomycètes, car les études sur lesquelles a été basée cette position ont été le plus souvent superficielles et peu d'efforts ont été faits pour suivre entièrement le cycle de développement.

Le fait qu'il existe des cas où un stade amiboïdal ou plasmodial a été noté avec absence de filaments, et d'autres cas où l'on a décrit des formations qui ressemblent à un mycélium constitué de filaments à cytoplasme nu, fournissent une raison d'admettre que cette famille est plus étroitement liée aux Myxomycètes qu'aux Phycomycètes.

Si l'accord ne règne pas quant à l'aspect du champignon et à son développement, les auteurs sont néanmoins d'avis pour admettre que l'*Urophlyctis* est dépourvu de reproduction sexuelle. Aucune image ne suggérant l'idée d'une sexualité, aucune trace de caryogamie n'ayant lieu pendant la vie du champignon, ce dernier ne se multiplie et ne se maintient que par les spores de repos qui ne représentent que le résultat d'une reproduction asexuelle.

Toutes ces incertitudes nous ont incité à reprendre l'étude de ce curieux parasite. Nous sommes persuadée que l'emploi de fixateurs à base d'acide osmique et la coloration par l'hémaloxyline ferrique pour des kystes remplis de substances lipoprotéiques qui masquent en partie le contenu cellulaire, ont empêché nos prédécesseurs d'observer les phénomènes nucléaires intimement liés à l'évolution d'un organisme.

La méthode Helly-Feulgen nous a permis de trouver des images qui ont facilité l'examen du déroulement des stades du cycle évolutif de ce champignon.

Le thalle de l'*Urophlyctis Alfalfæ* est bien constitué de filaments dont la largeur varie d'éléments grêles à d'autres assez épais, délimités par une membrane réduite à une pellicule. Ces filaments portent des vésicules unies ou plurinucléées de diverses tailles selon le degré de développement. Ces dernières prolifèrent en donnant des vésicules secondaires. A un moment donné ces vésicules cessent de bourgeonner, s'entourent d'une membrane épaisse et deviennent des kystes.

A la germination, lorsque l'humidité atmosphérique est suffisante, le volume de la cellule augmente, la membrane éclate et met en liberté le contenu qui fait hernie. Cette vésicule issue du kyste est capable de bourgeonner et de produire des filaments.

Les kystes ne donnent pas de zoospores, ils n'ont qu'une valeur végétative comme les sporocystes ou *resting sporangium* du *Synchytrium endobioticum* qui est une Chytridinée sans filaments.

Par la formation de vésicules et de filaments suivis de divisions nucléaires, la croissance et la persistance du parasite sont ainsi assurées. Mais combien de temps les noyaux seront-ils capables d'accomplir ces bipartitions sans un renouvellement, sans un apport de substance nucléaire venue d'ailleurs; en un mot, ce développement végétatif, par voie asexuelle, est-il suffisant pour garantir la perpétuité de l'espèce ? Si une fusion nucléaire, une copulation n'intervient pas dans la vie du champignon, les noyaux s'appauvriraient et ne seraient plus capables de fournir à la longue ceux des embryons de spores. Or, c'est justement la rencontre de ce moment capital, donnant un nouvel essor aux générations futures, qui nous a permis d'établir le lien entre tous les aspects sous lesquels se manifeste le champignon. En effet, on constate dans certaines vésicules apparemment peu distinctes de kystes, que les noyaux montrent une tendance de plus en

plus accusée de rapprochement par deux. Bientôt cet accouplement est suivi par leur fusion comme dans une fécondation.

L'origine différente et lointaine de noyaux qui se fusionnent est réalisée par une série de divisions nucléaires dans lesquelles les noyaux sont répartis différemment, au hasard, dans le mycélium et les vésicules.

Ces noyaux de fusion sont deux fois plus gros que ceux qui se sont accouplés.

Après une période de maturité qui comporte une accumulation de substances de réserve plus réduites dans ces sporanges que dans les kystes et qui seront utilisées pendant le stade de vie au ralenti et celui d'énergie caryocinétique, les noyaux diploïdes subissent deux divisions successives et simultanées qui aboutissent à la formation des zoospores.

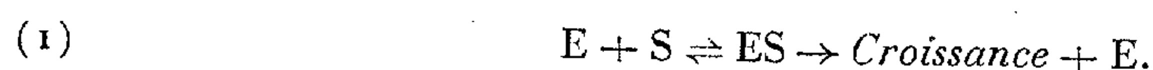
La première division présente tous les caractères d'une méiose semblable à celle décrite chez les champignons supérieurs et chez le *Synchytrium endobioticum* que nous avons étudié précédemment.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Une équation biocinétique de l'inhibition auxinique.* Note (*) de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Eleftérios Lampsidis**, présentée par M. Raoul Combes.

Certaines méthodes d'analyse, basées sur des considérations cinétiques, ont ouvert à l'enzymologie ([1]), des perspectives nouvelles ([2]). Ces techniques ont tenté quelques chercheurs ([3]) qui ont essayé de les appliquer à l'étude de l'action auxinique.

En supposant ([4]) que le composé auxinique (S) se comporte comme le *substrat* et les protéines (E), véritables récepteurs ([5]), comme une *enzyme*, on peut écrire

(1)



$$E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow \textit{Croissance} + E.$$

On peut définir alors ([6]) les vitesses de croissance instantanée v et maximale V en fonction de la concentration S du composé auxinique :

(2)
$$v = \frac{V}{\frac{K_S}{[S]} + 1}$$

ou

(3)
$$\frac{1}{v} = \frac{K_S}{V} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V},$$

où K_S est la constante de Michaelis.

Partant de ces équations, Bonner et coll. ([3]), ([4]), proposent la formule suivante, qui rend compte des phénomènes d'inhibition auxinique :

(4)
$$v = \frac{V_{ex} . [S]}{K'_S + [S] + \frac{[S]^2}{C}},$$

où V_{ex}, vitesse expérimentale maximale; K'_S, concentration auxinique lorsque $v = V_{ex}/2$; C, concentration auxinique lorsque, pour la phase d'inhibition, $v = V_{ex}/2$.

Une telle équation n'est valable que si l'on admet que l'auxine se fixe en deux points d'attache ([5]) sur un substrat. En fait, cette équation peut dériver de celle qui caractérise l'*inhibition compétitive* où deux molécules de l'inhibiteur (I) se fixeraient (avec une vitesse K_I) sur l'enzyme ([7]), on a

(5)
$$\frac{1}{v} = \frac{K_S}{V}\left(1 + \frac{[I]^2}{K_I}\right)\frac{1}{[S]} + \frac{1}{v}.$$

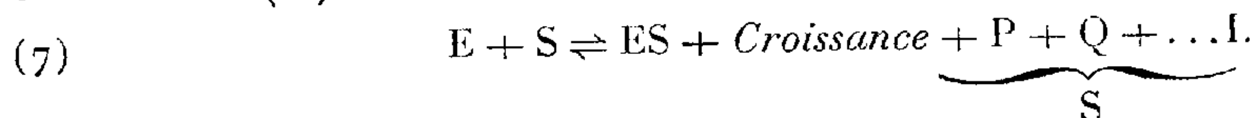
Si l'on remplace I par S et si l'on pose $K_I/K_S = C$, on a

(6)
$$v = \frac{V . [S]}{K_S + [S] + \frac{[S]^2}{C}}.$$

L'équation (4) montre que c'est le substrat qui est le vrai responsable de l'inhibition de la croissance. Certains chercheurs ([8]), tout en admettant

comme point de départ l'équation (3), estiment pourtant que l'inhibition due à de fortes concentrations d'auxines est causée au contraire par une destruction du récepteur. Mais alors comment expliquer, par exemple, les expériences de levée d'inhibition auxinique [9] par certains composés et comment interpréter les effets de synergisme et d'antagonisme auxiniques [10] ?

Les remarques précédentes, ainsi que certaines observations sur l'existence d'inhibiteurs endogènes [11] et de composés résultant de la dégradation enzymatique des auxines [12], nous ont entraînés à supposer que c'est le *substrat auxinique* qui, par action catabolique, serait la source de facteurs (I) responsables de l'inhibition de croissance observée; l'équation (1) deviendrait alors [13] :



$$E + S \rightleftharpoons ES + \textit{Croissance} + \underbrace{P + Q + \ldots I}_{S}. \quad (7)$$

Ceci nous amène à définir la *vitesse réelle* de la croissance (v_r) qui caractérise la « dualité » des processus (action stimulante de S et inhibitrice de I).

$$v_r = v_S - v_I, \quad (8)$$

$$v_r = \frac{V}{\frac{K_S}{[S]} + 1} - \frac{V}{\frac{K_I}{[I]} + 1}, \quad (9)$$

$$v_r = \frac{K_I - K_S}{[S] + \frac{K_I . K_S}{[S]} + K_I + K_S}. \quad (10)$$

On voit que v_r est d'autant plus grand que $(K_I - K_S)$ est plus élevée, en d'autre termes que l'affinité de l'inhibiteur pour son substrat est plus faible. Lorsque K_I est égal à K_S (c'est-à-dire lorsque l'affinité pour le substrat est du même ordre la croissance est évidemment nulle : K_I doit donc toujours être supérieur à K_S. La valeur maximale de la vitesse réelle v_r [et que nous appellerons, comme Bonner, équation (4), V_{ex}], s'obtient en dérivant l'équation (10)

$$V_{ex} = \sqrt{K_S . K_I}, \quad (11)$$

la vitesse maximale théorique sera alors

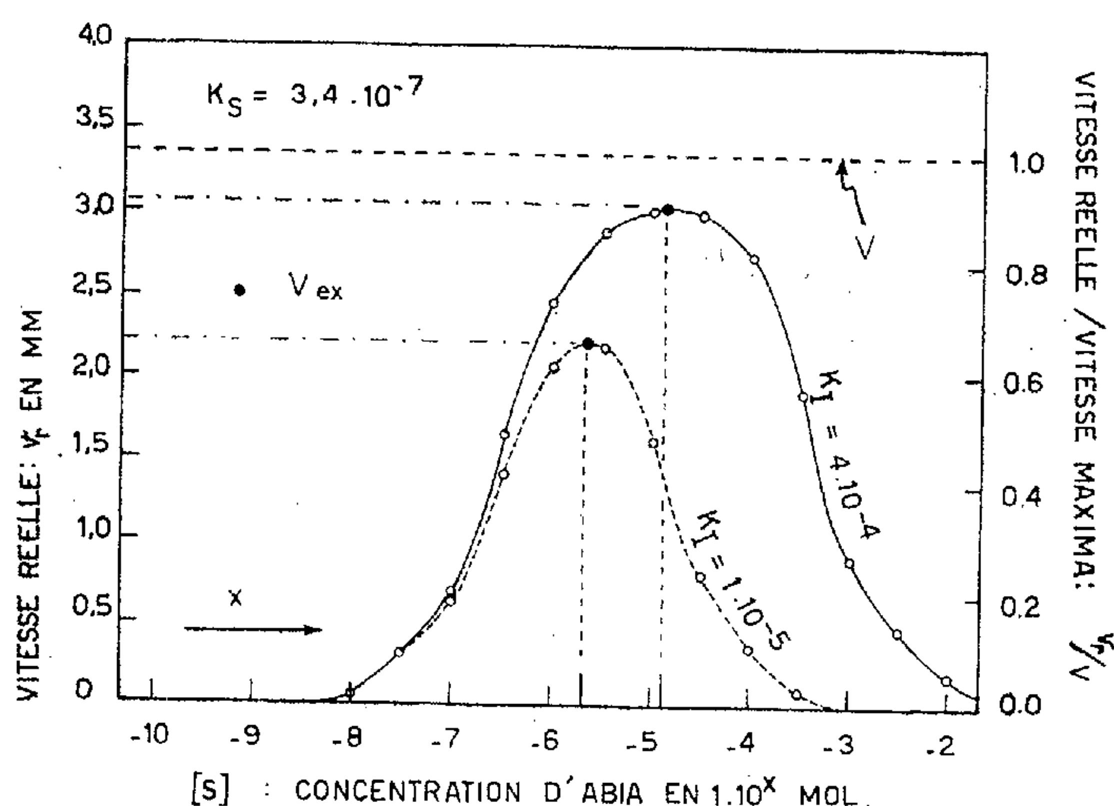
$$V = V_{ex} \frac{(\sqrt{K_S . K_I})^2}{K_I - K_S}. \quad (11)$$

L'équation (10) autorise les remarques suivantes :

Remarque 1. — Les constantes K_S et K_I correspondent très exactement à la définition des paramètres biocinétiques, ce qui n'était pas le cas pour K'_S et C de Bonner.

Remarque 2. — L'équation (4) ne permettait pas de rendre compte de la levée d'inhibition. Or, dans notre équation (8), nous avons envisagé ce processus et il est clair que si v_I diminue (à la suite de l'application d'un nouvel effecteur, v_r va augmenter.

Remarque 3. — Lorsque K_I tend vers K_S, on voit que V_{ex} diminue et que la concentration, entraînant une réaction optimale, décroît; en d'autres termes que la sensibilité des tissus à un traitement auxinique augmente, ce qui a été expérimentalement démontré dans le cas de la réaction des inhibiteurs radiculaires [inhibiteur β par exemple [14] et du contenu en auxines endogènes [15]].



Variation de v_r et de V_r/V en fonction de [S] et pour l'équation (10).

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) V. HENRY, *Thèse*, Fac. Sc. Paris, 1903; L. MICHAELIS et M. L. MENTEN, *Biochem. Z.*, 49, 1913, p. 333.

(2) W. BLADERGROEN, *Einführung in die Energetik und Kinetik biologischer*, Vergänge Wepf, Basel, 1955.

(3) R. J. FOSTER, D. H. MCRAE et J. BONNER, *Proc. nat. Acad. Sc.*, (U. S. A.), 38, 1952, p. 104; J. RICARD et E. JULIEN, *Comptes rendus Soc. Biologie*, 153, 1959, p. 1811.

(4) J. BONNER et R. J. FOSTER, *Proc. of a symp. on the chem. and mode of action of plant growth substances*; R. L. Wain and F. Wightman Ed., Butterworths scient. publ., London, 1956, p. 295.

(5) C. HANSCH, R. M. MUIR et R. METZENBERG, *Plant Physiol.*, 26, 1951, p. 812, R. MUIR et C. HANSCH, *Plant. Physiol.*, 28, 1953, p. 218.

(6) H. LINEWEAWER et D. BURK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

(7) G. S. EADIE, *Science*, 116, 1952, p. 688.

(8) T. A. BENNET-CLARK, *Proc. of a symp. on the chem. and mode of action of plant growth substances*; R. L. Wain and F. Wightman Ed., Butterworths scient. publ., London; 1956, p. 295.

(9) S. JEREBZOFF-QUINTIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1389.

(10) P. E. PILET, J. BONHOTE et M. BAILLOD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2098.

(11) J. A. BENTLEY, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 9, 1958, p. 47; P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 65, 1958, p. 605.

(12) P. M. RAY, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 9, 1958, p. 81; P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 298; *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 766.

(13) P. E. PILET, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961.

(14) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2399; *Rev. gén. Bot.*, 65, 1958, p. 605,

(15) P. E. PILET, *Experientia*, 7, 1951, p. 262; *Phyton*, 4, 1953, p. 247.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les hétérosides de l'Hortensia des jardins,* Hydrangea macrophylla *DC. var.* Hortensia *Rehd.* (*Saxifragacées*). Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Les hétérosides de l'*Hydrangea macrophylla* (*H. opuloides* K. Koch, *H. hortensis* Sm.) ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux. En établissant la structure de l'hydrangénol $C_{15}H_{12}O_4$, composé spécifique de l'Hortensia, Asahina et Asano (1930) ont signalé la présence d'hydrangénol-glucoside et de traces de kämpférol-glucoside dans les fleurs [1]. En 1937, Ueno a isolé et décrit l'hydrangénol-glucoside [2]. En 1948, Balado a extrait le rutoside des fleurs.

J'ai pensé qu'un nouvel examen de l'Hortensia pourrait apporter d'autres éléments sur sa composition hétérosidique. Le présent travail étudie séparément les racines, écorces de tiges, feuilles et fleurs : il décrit l'extraction et quelques propriétés de trois hétérosides non encore obtenus à partir de cette plante.

Extraction à chaud. — La méthode utilisée comprend l'épuisement du matériel sec par l'alcool à 80° bouillant (deux traitements de 20 mn), la reprise de l'extrait alcoolique par l'eau tiède (100 ml pour 100 g sec), l'agitation de la liqueur obtenue à deux reprises par l'éther. Cette liqueur abandonnée en lieu frais laisse déposer un hétéroside cristallisé (dépôt tardif pour les racines et écorces). Rendements pour 100 g sec : bourgeons entr'ouverts, à la fin de mars, 3,3; feuilles de trois provenances, en août, 3,1, 4,4 et 6,3; feuilles prêtes à tomber, fin novembre, 5,8; fleurs, en août, 6,9; racines, 0,2 à 0,9; écorces de rameaux d'un à deux ans, en août, 0,8.

Les substances brutes sont purifiées par dissolution dans 40 parties d'eau bouillante : elles recristallisent en aiguilles et lamelles avec un très bon rendement. Toutes les fractions obtenues sont hydrolysables par les acides dilués ou par l'émulsine en glucose et hydrangénol; cependant, aucune d'elles ne présente les constantes de l'hydrangénol-glucoside indiquées par Ueno : F 192°, $[\alpha]_D$-54°,2 (pyridine). Les points de fusion, peu nets, varient de 170 à 230°, les pouvoirs rotatoires s'échelonnent de — 11 à — 86°. Ces mélanges n'ayant fourni aucun composé à pouvoir rotatoire constant, il importait d'utiliser d'autres méthodes d'extraction et de purification.

Extraction à froid. — Le matériel sec est épuisé pendant 8 h par l'éther saturé d'eau (Soxhlet). Dans la liqueur éthérée se dépose un extrait partiellement cristallisé. Celui-ci est lavé à l'éther puis dissous dans une quantité minimale d'alcool à 95° froid. L'addition de plusieurs volumes d'eau provoque une cristallisation. Toutefois, les rendements sont faibles, car

l'éther entraîne difficilement les hétérosides. L'épuisement est plus rapide par percolation à l'alcool à 80° froid; les liqueurs alcooliques sont distillées à sec sous vide à une température inférieure à 40°. L'extrait repris par l'eau, agité à l'éther, laisse déposer des cristaux qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et addition d'eau.

Ces méthodes ont permis d'isoler deux hétérosides de l'hydrangénol pour lesquels je propose les noms d'*hydrangénol-glucosides* A et B. Ils se présentent en aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool à 95° et l'acétone, peu solubles dans l'eau froide. Ils ne donnent ni coloration ni fluorescence avec l'acide sulfurique et ne sont pas acides au bicarbonate de sodium. L'analyse élémentaire leur attribue la même formule $C_{21}H_{22}O_9$. Leur hydrolyse par les acides dilués à l'ébullition ou par l'émulsine fournit une molécule de glucose et une molécule d'hydrangénol. Le glucose a été identifié par son pouvoir rotatoire et sa glucosazone, l'hydrangénol par son point de fusion 181-188° (inst.), sa coloration violette avec $FeCl_3$ et sa composition centésimale. Ces deux hétérosides isomères voient leur pouvoir rotatoire rapidement modifié par chauffage en solution alcoolique, aqueuse ou pyridinique.

L'hydrangénol-glucoside A a été isolé des feuilles, racines et écorces de tiges. F 160° (inst.), $[\alpha]_D \# + 47°$ (hydraté) (pyridine). Il cristallise avec $2H_2O$ et ne donne qu'une faible coloration jaune avec $FeCl_3$. Il est facilement hydrolysable par l'émulsine : on connaît peu d'hétérosides dextrogyres tributaires de cette enzyme. Sa simple projection dans l'eau bouillante fournit une substance dont le pouvoir rotatoire est — 11° et le point de fusion 195-200°; après 2 h de chauffage à 100°, le pouvoir rotatoire passe à —46°, le point de fusion à 215°; l'hydrolyse est alors déjà sensible. Dérivé pentacétylé (préparé avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium) : aiguilles, F 289°, $[\alpha]_D + 43°$ (chloroforme).

L'hydrangénol-glucoside B a été isolé des feuilles et des fleurs. F 205° (lente), 232° (inst.), $[\alpha]_D \# - 93°$ (anhydre) (pyridine). Il cristallise anhydre ou avec une molécule d'eau et donne une coloration violette à peine visible avec $FeCl_3$. Sa recristallisation dans l'eau bouillante abaisse son pouvoir rotatoire à — 58°, un chauffage de 2 h le rend voisin de 0. Dérivé pentacétylé : aiguilles, F 252°, $[\alpha]_D - 122°$ (chloroforme).

Ces deux hétérosides thermolabiles coexistent au moins dans les feuilles et peut-être dans tous les organes de la plante (en proportions diverses). Les fractions obtenues par extraction à chaud sont donc des mélanges d'hétérosides A et B avec leurs produits de transformation respectifs. Ainsi se trouvent expliqués les pouvoirs rotatoires aberrants des substances recristallisées. Le chauffage rend plus lévogyre la déviation des mélanges où domine l'isomère A, moins lévogyre celle des mélanges où domine l'isomère B.

Ueno a utilisé une méthode d'extraction à chaud pour obtenir son hydrangénol-glucoside : celui-ci est donc probablement un mélange d'hété-

rosides A et B plus ou moins transformés. De même, son pentacétate [F 258°, $[\alpha]_D + 24°$ (chloroforme)] doit être un mélange des deux dérivés acétylés où domine le dérivé A peu soluble dans l'alcool.

D'après les pouvoirs rotatoires observés, il n'est guère possible de croire à une transformation mutuelle des hétérosides A et B vers un équilibre ni à l'apparition d'un composé commun à partir de chacun d'eux. L'isomérisation facile de l'hydrangénol en acide hydrangique par ouverture de son hétérocycle se réalise en milieu alcalin [1] et ne semble pas être en cause : les hétérosides transformés ne montrent pas d'acidité et restent hydrolysables par les acides dilués avec libération d'hydrangénol.

Extraction avec défécation. — La méthode utilisée comprend l'épuisement du matériel sec par l'acétone (Soxhlet), la défécation de l'extrait acétonique par le sous-acétate de plomb, l'élimination du plomb en excès par l'hydrogène sulfuré, le traitement de l'extrait déféqué par l'ester acétique hydraté. Un hétéroside cristallise dans ce solvant. Rdts : écorces de rameaux, en février, 0,15; rameaux verts de l'année, en août, 0,04; racines, 0,05; les feuilles et fleurs n'en ont pas fourni.

Cet hétéroside purifié par recristallisation dans l'eau se présente en aiguilles incolores peu solubles dans l'eau ou l'alcool froid, F 204° très net, $[\alpha]_D - 102°$ (hydraté) (c. 0,5 eau). Il se dissout dans H_2SO_4 avec une fluorescence bleu violacé intense. Son hydrolyse acide fournit du glucose et de l'ombelliférone (hydroxy-7 coumarine). De nouvelles recherches montreront s'il est identique à la néohydrangine de l'*Hydrangea paniculata* [F 204°, $[\alpha]_D - 130°,9$ (c. 1,2 eau] [3].

Avec les feuilles et fleurs, la méthode avec défécation fournit en liqueur estéro-acétique une cristallisation minime d'hydrangénol-glucoside B impur. Dans le cas des écorces, l'extrait déféqué repris par l'eau a laissé cristalliser après repos prolongé, de l'hydrangénol-glucoside A presque pur.

En résumé, deux hétérosides isomères thermolabiles, les hydrangénol-glucosides A et B ont été isolés de plusieurs organes et décrits; l'hétéroside obtenu par Ueno était sans doute un mélange de ces deux composés. En outre, un hétéroside de l'ombelliférone a été extrait des racines et écorces.

(1) Y. ASAHINA et J. ASANO, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 429 et 2059.
(2) Y. UENO, *J. Pharm. Soc. Japan*, 57, 1937, p. 114.
(3) H. NAKAHARA, *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 4926.

(Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les huiles de quelques espèces de Flacourtiacées africaines.* Note (*) de Mlle **Marie-Thérèse François** et M. **Jean Pelt**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les huiles de Flacourtiacées, dites huiles de Chaulmoogra, utilisées par le service de santé d'outre-mer, dans les Territoires africains d'expression française, provenaient, jusqu'à une époque récente, de Pondichéry, où le Pharmacien-Capitaine Laffitte avait mis sur pied une fabrication artisanale d'huile dont la production suffisait à l'approvisionnement de tous les services officiels de la France d'outre-mer et au ravitaillement, au moins partiel, de l'Industrie pharmaceutique française.

Les événements de l'après-guerre ont rendu difficile l'exportation des huiles originaires de ces régions, de sorte que l'attention se trouve de nouveau attirée sur les Flacourtiacées africaines, dont certaines étaient déjà connues pour fournir des huiles de constitution comparable à celle des huiles asiatiques [(1) à (8)].

L'activité pharmacologique des huiles de Chaulmoogra est généralement attribuée aux acides gras cyclopenténiques monoéthyléniques (acide chaulmoogrique, acide hydnocarpique) ou polyéthyléniques (acide gorlique) qui constituent leurs glycérides. Parmi ceux-ci, les spécialistes de l'Institut Marchoux de Bamako et, notamment, le Colonel Laviron, J. Tisseuil et P. Rivoalen (9), s'accordent pour attribuer à l'acide gorlique une activité particulièrement marquée, et qui serait due à la présence, dans la molécule, de deux liaisons éthyléniques, l'une sur le cycle, l'autre dans la chaîne latérale. En raison de sa structure, cet acide gras est liquide à la température ordinaire, son indice d'iode est élevé (182,6) et, comme les autres acides gras cyclopenténiques, il possède la propriété de dévier le plan de la lumière polarisée. On donnera donc la préférence aux huiles dont les caractères physiques et chimiques révèlent une teneur élevée en acide gorlique.

Nous avons pu examiner, grâce aux envois des Inspecteurs des Services des Eaux et Forêts du Cameroun, du Gabon et de la Côte-d'Ivoire, plusieurs échantillons de graines, appartenant à diverses espèces botaniques.

Les huiles sont extraites par épuisement au moyen de l'hexane technique, puis analysées; leurs caractères figurent dans le tableau (I).

L'examen du tableau conduit à un certain nombre de conclusions :

1° Les caractères physiques (déviation polarimétrique, point de fusion) et chimiques (indice d'iode, indice d'acide) des huiles varient, non seulement d'une espèce à l'autre, mais aussi en fonction de l'origine des graines étudiées. Cette observation est particulièrement nette pour les espèces dont l'aire de dispersion géographique est très large, et qui présentent un polymorphisme accentué dans leurs caractères botaniques. C'est le cas, par exemple, de *Caloncoba Welwitschii* et de *Caloncoba glauca*.

2° En ce qui concerne précisément ces deux espèces, nous constatons que parmi les échantillons examinés, ce sont les graines originaires du Cameroun qui fournissent les huiles dont la constitution chimique est la plus favorable. Elles sont en effet très pauvres en acide palmitique et leurs glycérides sont essentiellement constitués d'acides cyclopenténiques actifs et, parmi ceux-ci, la teneur en acide gorlique peut atteindre 20 % dans des échantillons de *Caloncoba glauca*.

TABLEAU I.

	Espèces du genre *Caloncoba*.					Espèces du genre *Camptostylus*
	C. Welwitschii		*C. glauca*		*C. echinata*	*C. Mannii*
Origine des graines.	Cameroun.	Gabon.	Cameroun.	Gabon.	Côte-d'Ivoire.	Gabon.
Dimensions des graines (mm)	3 à 4 6 à 7	3 5 à 6	5,5 à 7	4,5 à 5,5	3 à 4 6 à 8	5 à 6 9 à 11
Poids moyen d'une graine	0,035	0,020	0,075	0,055	0,048	0,21
Rendement en huile (%).	46	44	38	37	48,7	51,8
Point de fusion (°C)...	32	35	29	40	41	46
Indice d'acide	9,8	12,1	9,2	2,8	1,8	6,1
Indice d'iode	99,6	93,8	105,9	89,8	96,2	73,3
Déviation polarimétrique à 20°	51°25′	48°45′	52°36′	41°36′	50°4′	39°50′
Acide gorlique (%)	–	8	20	–	11	–

En raison de leur constitution, ces huiles restent fluides dans les régions tropicales ce qui permet de les administrer directement par la voie parentérale. Bien que le rendement des graines en huile soit relativement faible — il ne dépasse pas 40 % — il serait souhaitable d'entreprendre des essais de culture, en vue de développer la production d'un médicament en tous points comparable aux vraies huiles de Chaulmoogra des Indes.

Les graines originaires du Gabon fournissent, par contre, des huiles dont l'indice d'iode et la déviation polarimétrique sont régulièrement abaissés; leur teneur en acide palmitique est plus forte, et elles contiennent moins de 10 % d'acide gorlique.

3° Les huiles de *Camptostylus Mannii* ne semblent pas devoir être retenues pour l'usage médical, car elles possèdent un point de fusion très élevé, lié à leur richesse en acide palmitique. Mais les graines de cette espèce se signalent par leur fort rendement en huile, il dépasse 50 %.

4° Les huiles de *Caloncoba echinata* la dernière révision par Gilg de la nomenclature des Flacourtiacées attribue au genre *Caloncoba* les espèces non épineuses précédemment classées dans le genre *Oncoba* dites « huiles de gorli », originaires de la Côte-d'Ivoire, sont riches en acides gras actifs. La culture de cette espèce, déjà réalisée depuis plusieurs années, ne modifie en rien la composition de l'huile, qui ne varie pas non plus d'un échantillon à l'autre ([10]). Cette espèce, il est vrai, est très peu polymorphe et son aire de

distribution géographique est assez limitée (Nord du Golfe de Guinée). Pour toutes ces raisons les huiles de « gorli » constituent un médicament très valable, dont l'usage paraît établi en Afrique occidentale.

5° Les indices d'acide varient sensiblement, selon l'état de maturité des graines au moment de la récolte (les graines récoltées avant maturité sont très acides), les conditions de conservation, et les traitements éventuellement subis. Cependant, pour les huiles destinées à l'usage médical, l'indice d'acide ne devra jamais dépasser une valeur de 5 (11). Pour des graines très acides, on pourra pratiquer l'extraction au moyen de l'éthanol, en utilisant un procédé décrit par l'un d'entre nous (12) et qui conduit à l'obtention de lipides neutres directement utilisables en thérapeutique.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) E. Goulding et N. C. Ackers, *Proc. Chem. Soc.*, 29, 1913, p. 197.
(2) E. André, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 1089.
(3) D. Jouatte, *Thèse Pharm.*, Paris, 1927.
(4) E. Perrot, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 35, 1928, p. 260.
(5) J. C. Peirier, *Thèse Sc.*, Marseille, 1930.
(6) R. Mathivat, *Thèse Sc.*, Paris, 1930.
(7) R. Pascalet, *Togo-Cameroun Magazine*, Paris, février 1929, p. 65.
(8) L. Adriaens, *Bull. Inst. Roy. Con. Belge*, 1946, p. 15.
(9) J. Tisseuil et P. Rivoalen, *Bull. Soc. Path. exot.*, 31, 1938, p. 819.
(10) M.-T. François, *Bull. Sc. pharmacol.*, 35, 1929, p. 339.
(11) J. P. Pluchon, *Ann. méd. et Pharm. Col.*, 37, 1939, p. 220.
(12) J. Pelt, *Thèse Pharm.*, Nancy, 1959.

(Faculté de Pharmacie, Nancy.)

ANTHROPOLOGIE. — *Recherches sur l'évolution de la morphologie humaine après la puberté.* Note (*) de Mmes **Paulette Marquer** et **Marie-Claude Chamla**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude anthropométrique d'une série de Français a montré que, loin de se trouver fixés au début de l'âge adulte, certains caractères somatiques subissent tout au long de la vie des transformations continues dans un sens évolutif ou involutif. Ces transformations se retrouvent avec une certaine constance chez la plupart des populations et semblent indépendantes de la race.

La question de la fixité relative des caractères morphologiques chez l'adulte, qui se pose à l'occasion de toute étude anthropométrique de groupe, a depuis longtemps préoccupé les anthropologistes. Les travaux consacrés à ce sujet sont anciens et nombreux, mais de valeur inégale; les auteurs s'accordent généralement pour souligner l'importance et le caractère continu des transformations survenant dans certains traits de la morphologie au cours de la vie adulte.

Dans le but d'apporter une contribution à ces recherches, nous avons d'une part effectué l'analyse des caractères métriques d'une série de Français, d'autre part procédé à une comparaison systématique des résultats obtenus antérieurement dans des séries racialement différentes, ceci, afin de déterminer l'influence éventuelle du facteur racial dans ces transformations.

Profil graphique des vieillards (75-91 ans) comparés aux adultes (20-59 ans). Le corps

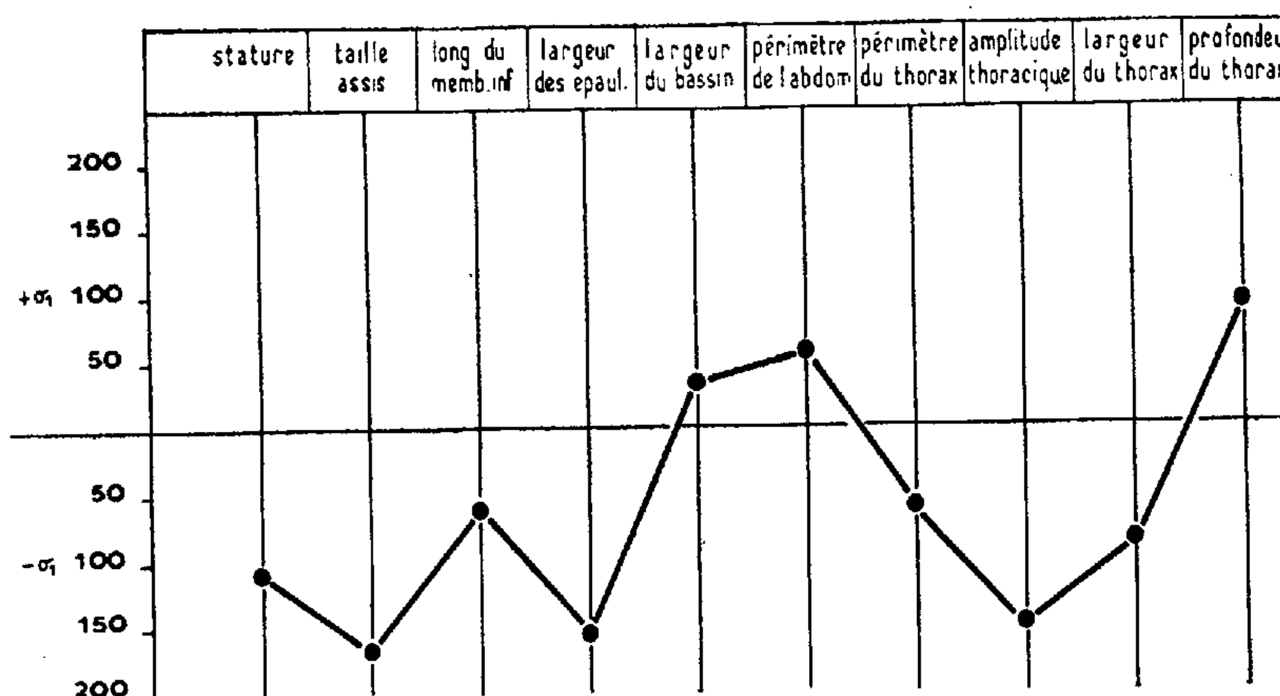


Fig. 1.

Évolution des caractères somatiques chez les Français. — Notre série, socio-économiquement hétérogène, est composée de 2 089 hommes âgés de 20 à 91 ans et mesurés en 1958-1959, au cours d'une enquête anthropologique sur la population de la région parisienne. Les sujets, originaires de

la plupart des provinces de France, ont été répartis en 13 classes d'âge, par tranches de 5 ans.

La comparaison des moyennes montre une décroissance continue et importante de la stature, de la hauteur du buste, de l'amplitude thoracique dès l'âge de 20 ans et se poursuivant jusqu'à la fin de la vie. Une décroissance continue mais plus faible s'observe pour la longueur du membre inférieur et la largeur des épaules. Inversement un accroissement continu et important affecte le périmètre de l'abdomen et la profondeur du thorax. Il est plus faible mais également progressif pour la largeur du bassin.

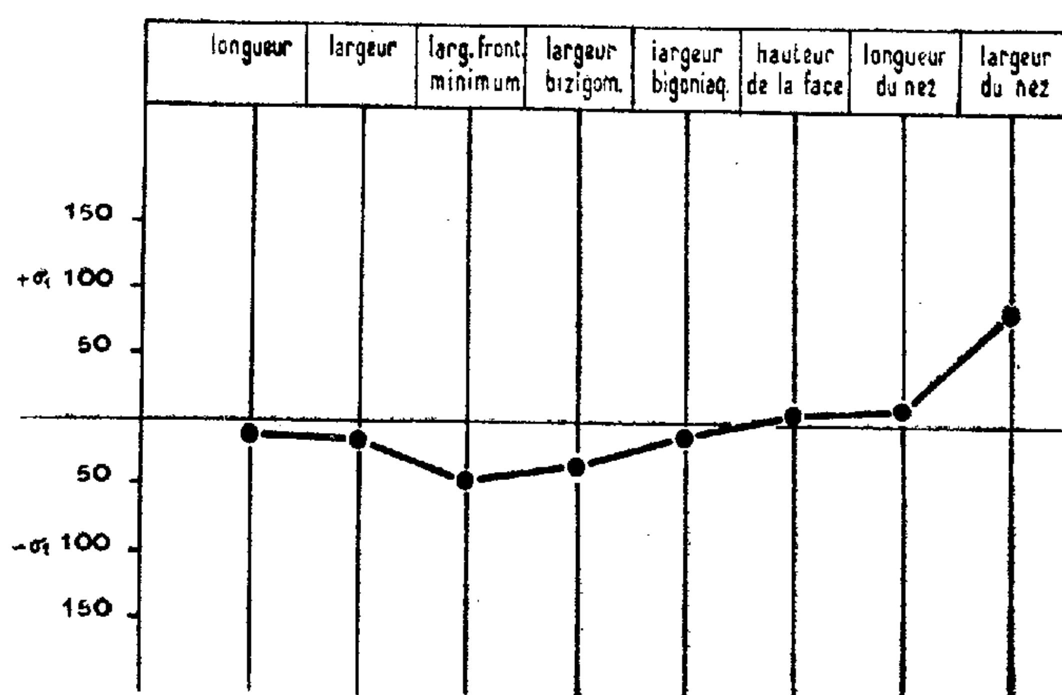


Fig. 2.

Une dimension, le périmètre thoracique, est caractérisée par un double processus d'augmentation et de diminution, dont le point de rupture se situe vers la cinquantième année. Les corrélations calculées entre ces dimensions et l'âge sont toujours significatives.

Les variations des mesures céphaliques sont bien moins nettes. Excepté la largeur du front et celle du nez qui augmentent régulièrement avec l'âge, on ne peut affirmer avec certitude l'existence de modifications très sensibles des autres dimensions. A l'appui de ces résultats, les corrélations ne se révèlent significatives que pour les deux caractères cités.

L'évolution de deux caractères descriptifs a été en outre examinée : l'étude de la pigmentation de l'iris montre que la proportion des iris pauvrement pigmentés augmente régulièrement à partir de 50 ans au détriment des iris moyennement pigmentés. On observe donc une dépigmentation de l'iris avec l'âge. La présence de l'arc sénile autour de l'iris augmente de 2 à 51 % entre 55 et 90 ans. Par ailleurs on observe dans la forme du nez une évolution vers le profil convexe au cours de l'âge.

Données comparatives. — Le matériel de comparaison qui a été utilisé comprend 28 séries de race blanche provenant des principales régions

d'Europe, 11 séries de race jaune provenant d'Asie et d'Amérique centrale et septentrionale, deux séries de race noire provenant des États-Unis, et une série de métis hawaïens. A partir de ces éléments de comparaison se sont dégagées les conclusions suivantes :

— L'allure générale des courbes d'évolution des différents caractères présente de réelles concordances dans la plupart des populations.

— Chez tous les groupes, les variations de la stature et des dimensions du tronc et des membres sont plus nettes et plus constantes que celles des caractères céphaliques.

Pour les premiers, le processus d'évolution avec l'âge se traduit sous deux formes : soit continu, il débute généralement très tôt et se poursuit jusqu'à l'extrême vieillesse (diminution de la stature, de la taille assis, de la largeur des épaules et de l'amplitude thoracique; augmentation du périmètre abdominal et de la profondeur du thorax); soit discontinu, il est marqué par une rupture qui se place généralement entre 40 et 60 ans (augmentation suivie de diminution de la largeur du bassin, du périmètre et de la largeur du thorax).

En ce qui concerne la tête, les changements de la majorité des caractères apparaissent trop infimes et montrent trop peu de constance chez les différentes populations pour qu'on puisse affirmer l'existence d'une corrélation avec l'âge. Quelques mesures témoignent cependant d'une tendance à l'accroissement, soit tout au long de la vie (hauteur de la face et du nez, largeur du nez), soit jusque vers la cinquantième année (largeurs bizygomatique et bigoniaque).

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(Laboratoire d'Anthropologie du Musée de l'Homme.)

ZOOLOGIE. — *Le mécanisme de la prise de nourriture chez les Araignées.* Note (*) de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le tube digestif antérieur des Aranéides (= intestin antérieur) se compose de trois parties : un pharynx, un œsophage et un jabot aspirateur (J. Millot, 1949) (1). Une série de puissants muscles dilatateurs et constricteurs s'insèrent sur le jabot aspirateur; le jeu de cette musculature produit un effet de succion faisant pénétrer les aliments (préalablement malaxés par les gnathocoxes et copieusement enduits de salive) dans la lumière du tube digestif. La bouillie alimentaire passe ensuite dans le thoracenteron et le chylenteron pour pénétrer dans les très nombreux diverticules digestifs; or, ni l'intestin moyen, ni les diverticules ne présentent une musculature propre (ou une autre adaptation anatomique) dont le rôle serait de faire avancer le bol alimentaire. Le transit des aliments partant du jabot aspirateur jusqu'aux ultimes ramifications de l'intestin reste donc à expliquer.

L'étude anatomique d'Araignées malgaches appartenant à la famille des *Archæidæ*, nous a permis de déceler un dispositif d'occlusion situé entre l'œsophage et le jabot aspirateur et dont le mécanisme permet de comprendre comment le bol alimentaire est envoyé dans l'intestin moyen.

Le jabot aspirateur des *Archæa* est tapissé par quatre plaques chitineuses épaisses reliées entre elles par de la chitine molle. Trois groupes de muscles s'insèrent sur ces formations chitineuses : *a.* les dilatateurs dorsaux qui fixent sur les deux plaques dorsales et vont s'attacher dans la région médio-dorsale du prosoma; chez les *Archæa,* ces muscles sont au nombre d'une douzaine de paires environ; *b.* les dilatateurs latéraux (également au nombre d'une douzaine de paires chez les *Archæa*) s'insèrent sur le haut des plaques latérales, perpendiculairement aux parois et vont se fixer sur les marges de l'endostermite; *c.* les constricteurs circulaires (une dizaine de paires environ chez les *Archæa*) réunissent les bases du jabot aux expansions latérales d'une part et, dorsalement, les deux branches latérales entre elles.

Ces muscles sont striés et extrêmement puissants. Cette musculature est innervée par le seul système nerveux sympathique antérieur.

Selon l'opinion classique, après le relâchement des dilatateurs (latéraux et dorsaux), la constriction des muscles circulaires réduit la lumière du jabot et chasse le bol alimentaire vers l'intestin moyen (A. Kaestner, 1956) (2). Pour quelle cause ce bol alimentaire, au lieu de glisser vers l'intestin, ne reflue-t-il pas en direction de l'œsophage et du pharynx ?

Des coupes histologiques orientées selon les trois plans (horizontal, sagittal, transversal) d'*Archæidæ* malgaches (*Archæa workmani, A. gracilicollis, A. vadoni*) nous ont montré la présence d'un dispositif de blocage

en bec de tanche, comparable à un clapet, situé à la limite de l'œsophage et du jabot aspirateur; des reconstitutions planes révèlent l'existence de deux fortes languettes chitineuses, articulées sur la partie interne postérieure de l'œsophage; la partie terminale de ces formations fait librement saillie à l'intérieur du jabot aspirateur. Si la partie articulée à l'œsophage est relativement épaisse, des coupes horizontales montrent que l'épaisseur de cette languette va en diminuant vers son extrémité postérieure et que sa partie terminale est formée d'une cuticule souple. Les bords antérieurs des plaques latérales fortement chitinisées du jabot aspirateur viennent

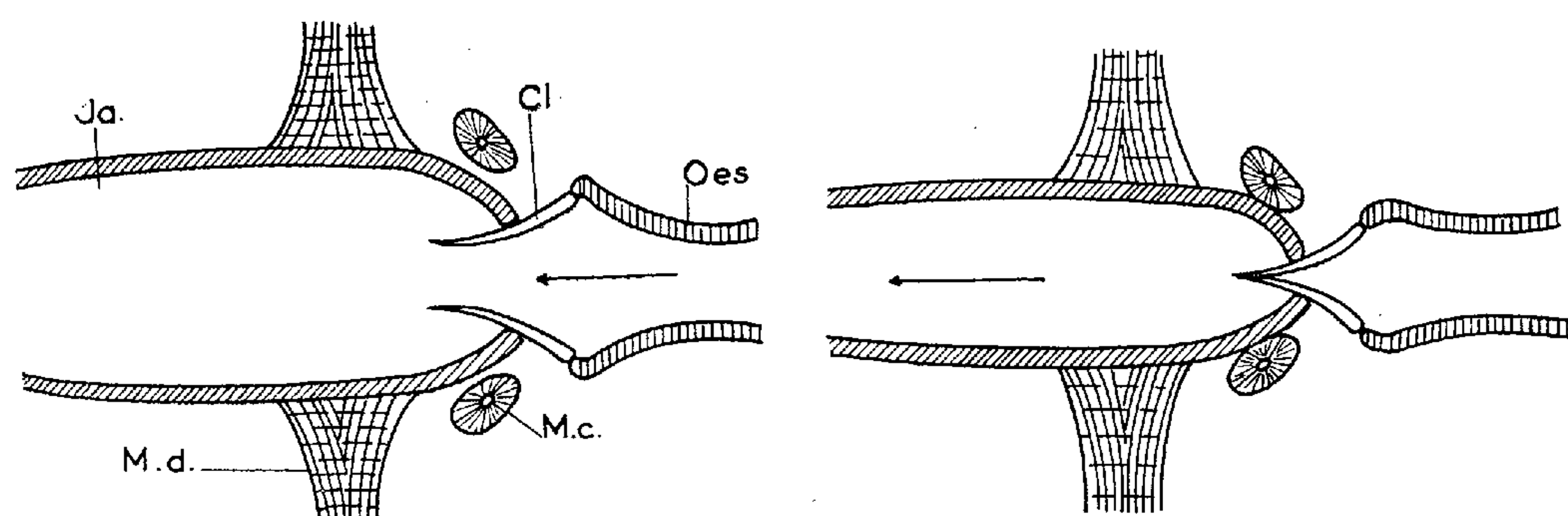


Schéma destiné à illustrer le fonctionnement du clapet œsophagien chez les Aranéides; *en haut :* lors de la succion des aliments; *en bas :* lors de la compression du jabot. (*Cl*, clapet œsophagien; *Ja*, jabot aspirateur; *Mc*, muscles constricteurs; *Md*, muscles dilatateurs; *Oes*, œsophage. La flèche indique le cheminement du bol alimentaire; le premier muscle dilatateur et le premier muscle constricteur ont été représentés, les autres ont été omis.)

s'appuyer sur la face externe de ces languettes. Lorsque les deux plaques latérales se resserrent, leurs bords antérieurs viennent s'appuyer sur les languettes qui pivotent alors autour de leur insertion; à la suite de cette rotation, les parties terminales molles s'accolent étroitement et ferment la lumière de l'œsophage. On peut admettre que le premier muscle circulaire du jabot aspirateur (particulièrement puissant) assure par ses contractions et décontractions la fermeture et l'ouverture de ce dispositif.

Lors de la succion, les dilatateurs se contractent alors que les constricteurs se relâchent, les plaques chitineuses du jabot aspirateur s'écartent violemment les unes des autres : la lumière du jabot s'accroît, provoquant un vide. Répondant à cet appel, la partie antérieure de l'intestin moyen (de consistence molle) vient s'accoler à la partie terminale du jabot aspirateur, la bouillie alimentaire est aspirée et traverse le pharynx et l'œsophage pour pénétrer dans le jabot, bien entendu, à la suite du relâchement des muscles circulaires, les deux languettes de la partie terminale de l'œsophage sont écartées au maximum. Le second acte de la prise de nourriture débute par la contraction des muscles circulaires : le plus antérieur appuie fortement sur la région antérieure des plaques latérales du jabot qui, à leur tour, appuient sur les deux languettes, celles-ci se

rapprochent et bloquent le passage vers l'œsophage; les muscles dilatateurs se relâchent brusquement (aidés en ceci par la contraction des muscles circulaires), la lumière du jabot se rétrécit brutalement et la bouillie alimentaire, ne pouvant refluer vers l'œsophage, est injectée dans l'intestin moyen. Le schéma ci-joint permet de comprendre le mécanisme.

L'innervation des trois groupes de muscles pharyngiens n'est pas identique : les dilatateurs latéraux et dorsaux sont innervés par des ramifications venant des nerfs pharyngiens, alors que les constricteurs le sont par le nerf récurrent (R. Legendre, 1954) [3].

Les contractions et relâchements musculaires s'observent bien sur l'animal vivant.

Le dispositif anatomique des *Archæidæ* se retrouve chez d'autres Aranéides : *Scodra calceata* Fabr. (*Theraphosidæ*), *Tegenaria* sp. (*Agelenidæ*) et *Dolomedes fimbriatus* (Cl.) (*Pisauridæ*), etc. Il semble donc justifié de considérer la présence d'un clapet œsophagien chez les Aranéides, comme un dispositif anatomique normal qui, jusqu'ici, avait échappé à l'observation.

(*) Séance du 4 janvier 1961.
(1) *Aranéides*, in P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, 6, Masson, Paris, 1949.
(2) *Lehrbuch der speziellen Zoologie*, I. Teil : *Wirbellose*, G. Fischer, Iéna, 1956.
(3) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 16, 1954, p. 419-426.

(*Laboratoire de Zoologie-Biologie Générale de l'Institut des hautes études de Tananarive.*)

ZOOLOGIE. — *Obtention expérimentale de Cnidaires à tentacules démunis de nématocystes.* Note (*) de M. **Robert Weill**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le passage d'un courant faradique provoque la décharge complète des nématocystes et leur rejet, en même temps que celui des éventuels spirocystes, avec des modalités variant d'une espèce et d'un organe à l'autre. On obtient ainsi des tentacules progressivement et complètement vidés de ces éléments, mais capables de se repeupler.

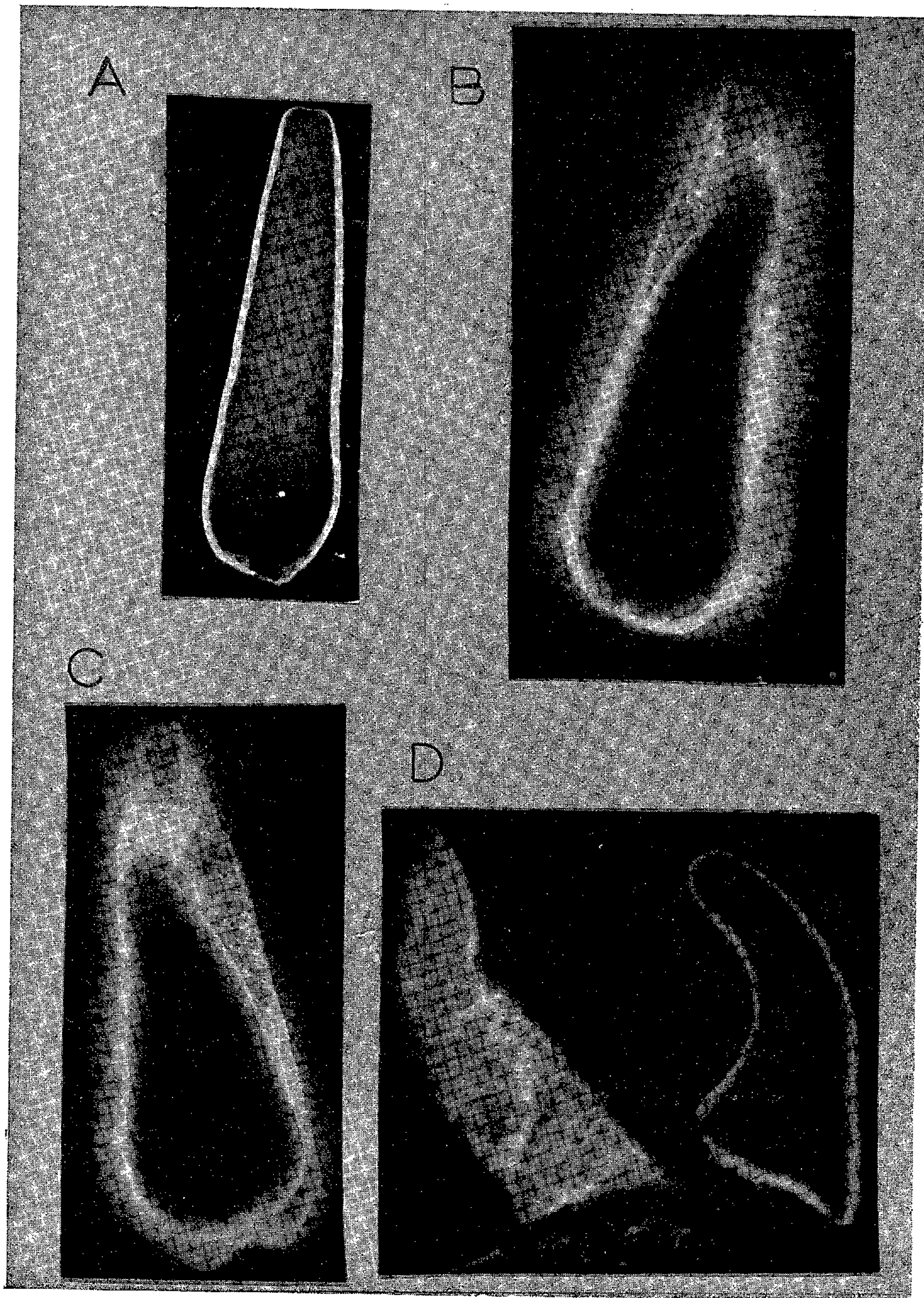
La décharge des nématocystes *in situ* peut être déclenchée par un choc électrique les touchant directement ou par l'intermédiaire de leurs nématoblastes (Parker et Van Alstyne, 1932; Pantin, 1942; Davenport, 1958; Yanagita, 1959). J'ai utilisé cette possibilité en vue d'obtenir, chez divers Cnidaires, des tentacules entièrement vidés de leurs nématocystes, d'étudier le comportement de pareils animaux, de suivre le repeuplement de leurs tissus, et d'isoler un venin nématocystique exempt de toute altération ou adultération.

A. Si l'on place un tentacule amputé d'*Anemonia sulcata*, dans une goutte d'eau de mer, entre deux électrodes écartées de 1-2 cm, et qu'on le soumette au passage d'un courant alternatif de 5-15 V, on voit instantanément le tentacule se contracter et dévaginer complètement des milliers de nématocystes; leurs tubes dressés perpendiculairement forment un épais fourreau, coiffant comme d'un capuchon le tentacule qui s'y rétracte, s'en décolle, et qui peut aisément, aux aiguilles, en être extrait (*fig.* A à D); ce fourreau, fait d'un feutrage très cohérent de nématocystes généralement dévaginés, de spirocystes et de quelques éléments cellulaires, se montre imperméable à l'air et aux colorants vitaux (rouge neutre) qui lui sont injectés.

Répétés sur le même tentacule après un intervalle chaque fois de quelques heures, les chocs électriques suivants donnent des résultats de même nature, mais les fourreaux successivement desquamés sont de plus en plus minces; après 30 chocs successifs régulièrement espacés de 4 h, le tentacule, de volume sensiblement réduit mais parfaitement vivant, ne desquame plus que de rarissimes éléments épars et à peine visibles.

Les résultats sont identiques si les chocs sont appliqués à des *A. sulcata* entières, en plaçant chaque fois tous leurs tentacules, successivement, entre les électrodes; les animaux se contractent fortement, mais résistent parfaitement et indéfiniment à ce traitement.

Les résultats sont encore identiques ou très comparables avec d'autres Anthozoaires (*Cerianthus membranaceus*), mais beaucoup plus difficiles à observer chez ceux dont les tentacules sont rétractiles (*Actinia equina*, *Diadumene cincta*, *Sagartia parasitica*, *Corynactis viridis*).



Tentacule d'*Anemonia sulcata* : A. avant le choc électrique; B. aussitôt après le premier choc électrique : formation du fourreau; C. contraction du tentacule à l'intérieur du fourreau; D. le tentacule (*à droite*) extrait de son fourreau (*à gauche*).

Les espèces, organes ou tissus renfermant peu ou pas de spirocystes (acrorrhages, aconties; tentacules de Physalie; Tubulaires; Hydres) réagissent également par la décharge et le rejet de leurs nématocystes, mais sans desquamer aucun fourreau cohérent, et avec des modalités variant d'une espèce et d'un organe à l'autre. On obtient de la sorte la dévagination massive, remarquablement lente, des atriches des acrorrhages énucléés à *A. equina*, dont la décharge n'avait jusqu'ici était obtenue que dans des conditions éthologiques très particulières (3e phase de la « réaction d'agression », Bonnin, 1960). Chez le Cérianthe, dont l'ectoderme columnaire est riche en spirocystes, le choc électrique, appliqué à ce niveau, provoque instantanément la desquamation d'un épais fourreau, identique à celui que l'animal sécrète lentement dans les conditions écologiques normales. Chez l'Hydre, après plusieurs chocs électriques qui éliminent progressivement tous les nématocystes tentaculaires, les tentacules ainsi vidés présentent une involution qui les réduit à l'état de minuscules moignons, susceptibles cependant de régénération complète.

B. Après anesthésie au $MgCl_2$, le choc électrique se montre inefficace; replacé dans l'eau de mer, l'animal (ou le tentacule amputé) redevient progressivement sensible, la réactivité des nématocystes se rétablissant en s'étendant de la base du tentacule vers son sommet.

Des tentacules d'*A. sulcata*, desséchés à l'air pendant deux heures jusqu'à évaporation complète de toute pellicule d'eau, puis rehydratés, ne réagissent plus au choc électrique, alors qu'isolés leurs nématocystes restent normalement dévaginables par le rouge neutre. Le déclenchement de la décharge implique par conséquent l'intervention d'un facteur de « contrôle », lié à l'intégrité fonctionnelle des tissus (Pantin, 1942; Jones, 1947; Bouchet, 1960).

C. Chez les Actinies, les tentacules ainsi vidés de leurs nématocystes et spirocystes ne présentent aucune altération histologique; au contraire, leur structure est plus régulière et plus facilement analysable que chez les témoins non traités. L'étude histologique d'animaux entiers permet de suivre le repeuplement des tentacules en nématocystes et spirocystes, lequel est extrêmement rapide, et de le comparer à l'évolution de tentacules amputés. Il reste à voir si ce repeuplement est assuré de manière indéfinie, quels que soient le rythme et la durée des opérations d'épuisement.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(Laboratoire d'Anatomie comparée de la Faculté des Sciences de Bordeaux et Institut de Biologie marine d'Arcachon, Gironde.)

ZOOLOGIE. — *Le contrôle de la décharge nématocystique chez l'Hydre.* Note (*) de Mlle **Colette Bouchet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La décharge des nématocystes, chez l'Hydre, est subordonnée à un contrôle de la part de l'animal, et dépend de son état physiologique général.

De nombreux travaux (Chun, 1881; Wagner, 1905; Toppe, 1909; Parker et Van Alstyme, 1932; Wlill, 1934; Pantin, 1942; Kepner, Reynolds, Goldstein et Taylor, 1943; Jones, 1947) ont établi que divers facteurs externes, mécaniques et chimiques, sont capables à eux seuls de déclencher la décharge des nématocystes, à condition d'atteindre ces « effecteurs indépendants » directement ou par l'intermédiaire de leurs nématoblastes. Cependant diverses observations, surtout éthologiques (Zick, 1932; Baerends, 1957; Davenport, 1958) permettaient de supporter que ces décharges sont, dans certains cas et dans une certaine mesure, sous le contrôle de l'animal lui-même et de sa « volonté ». Mais la démonstration en a rarement été apportée de manière irrécusable; elle importe d'autant plus que l'innervation des nématoblastes, qui semblait devoir en être le corollaire, n'a jamais été établie de manière sûre, et que la nature de ce contrôle, s'il existe, reste à élucider et soulève des problèmes particulièrement difficiles.

Mes recherches ont porté sur *Hydra attenuata* Pallas et sur la décharge de ses nématocystes au contact des Daphnies.

A. Dans les conditions normales une Daphnie, amenée au voisinage des tentacules de l'Hydre, est rapidement immobilisée et meurt à bref délai, avec des symptômes caractéristiques, même si elle est aussitôt soustraite à son agresseur. L'observation montre que l'immobilisation de la proie est due à de nombreux desmonèmes, sa mort à la piqûre de quelques sténotèles : un seul sténotèle suffit à tuer une Daphnie s'il atteint sa région cardiaque ou sinusaire. Les Daphnies atteintes de piqûres non mortelles (dans la région des antennes, du rostre, etc.) ne montrent, à l'égard d'une piqûre ultérieure, ni sensibilisation, ni immunité; leur guérison est significativement accélérée à la suite d'un traitement par un mélange, à parties égales, de solutions aqueuses extrêmement diluées de $Mg\,SO_4$ et de Cl_2Ca.

L'agressivité de l'Hydre, c'est-à-dire la réactivité de ses nématocystes, présente des variations qui, toutes choses égales par ailleurs, sont fonction de son état physiologique général.

B. Anesthésiée pendant 1 h par une solution très diluée de nicotine ou de $MgSO_4$, l'Hydre manifeste encore pendant l'heure suivante une absence totale d'agressivité (Pantin, 1942; Jones, 1947); celle-ci se rétablit avec une accélération significative si l'on traite l'Hydre par une solution extrêmement diluée de ClK.

C. Lors des périodes saisonnières de « dépression », l'Hydre effectue des captures moins nombreuses et plus lentes.

D. Suralimentée, au taux journalier de quatre Daphnies ou plus, l'Hydre capture également moins de proies et plus lentement.

E. Une Hydre peut tuer de nombreuses Daphnies si celles-ci sont présentées simultanément. Mais si l'on présente à l'Hydre successivement de quatre à six Daphnies et qu'on les lui soustrait dès leur envenimement sans les lui laisser avaler, la « fatigue » de l'Hydre se manifeste par un refus d'attaquer les Daphnies suivantes, qui ne provoquent que de très rares décharges de sténotèles (les décharges de desmonèmes restant nombreuses).

F. Si l'on présente successivement des Daphnies toutes les minutes en enlevant chacune trente secondes après le contact tentaculaire, l'Hydre manifeste des périodes alternatives, de plusieurs minutes chacune, d'agressivité et d'inertie.

Chez les Hydres anesthésiées, ou « déprimées », ou suralimentées, ou « fatiguées », la garniture de nématocystes ne présente aucune particularité quantitative ni qualitative; l'aptitude des nématocystes isolés à se décharger sous l'influence de facteurs mécaniques ou chimiques n'est pas davantage modifiée. La diminution de leur réactivité est donc due à un contrôle exercé par l'animal lui-même.

En conséquence, si les nématocystes représentent effectivement des « effecteurs indépendants » dont la décharge ne peut être déclenchée que par des facteurs agissant directement sur eux ou sur leurs nématoblastes, cette décharge peut être inhibée par un contrôle, de nature encore inconnue, mettant en jeu un facteur qui dépend de l'état général de l'animal et qui se manifeste au niveau de tous ses tentacules. Ainsi le déclenchement de la décharge nématocystique implique non seulement des facteurs physiques et cytophysiologiques mais des phénomènes corrélatifs de la physiologie générale de l'organisme, voire, si l'on peut dire, de sa psychophysiologie.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(Laboratoire d'Anatomie comparée, Faculté des Sciences, Bordeaux.)

CYTOLOGIE. — *Atypisme et dégénérescence des spermatozoïdes dans le genre* Carabus (*Col. Car.*). Note (*) de M. **Georges Bouix**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude de la spermatogenèse des Carabes nous a permis de découvrir des phénomènes d'atypisme et de dégénérescence des spermatozoïdes, non encore signalés chez ces Insectes.

Le spermatozoïde typique ou eupyrène est remarquable par son allongement. Sa tête est mince et mesure 10 μ de long environ; le filament externe est peu visible. L'acrosome est très réduit et ne montre pas de centrosome antérieur net. Des centrosomes postérieurs, seul le distal est visible à la base d'un segment intermédiaire presque nul. Le flagelle caudal, très effilé, peut atteindre jusqu'à 90 μ de long.

Nous avons pu voir des spermies atypiques de deux sortes, toujours géantes ou polypyrènes.

a. Les premières ne diffèrent des spermatozoïdes eupyrènes que par leurs dimensions : la tête chromatique est légèrement plus longue (11 à 13 μ) et plus large (moins du double), la queue est également plus épaisse. Ces spermies sont assez nombreuses dans les frottis et aisément repérables.

b. Les secondes sont très rares (nous n'en avons rencontré que chez *Chrysocarabus auronitens* Fab.). Leur taille est considérable : la tête est presque deux fois plus longue que la normale (15,5 à 18,5 μ), les largeurs sont dans le même rapport. L'acrosome semble absent. La queue est de dimensions variables, bien que nettement plus grosse.

En volume, un calcul approximatif montre que les unes sont deux fois plus grosses que les eupyrènes, les autres quatre fois. Nous ne savons à quelles causes rapporter ces différences. Nous pensons qu'il existe chez les Carabes, parallèlement à la spermatogenèse typique, une spermatogenèse atypique provoquant une *polymégalie*, selon le terme de Bowen ([1]). de phénomène est comparable à celui observé par Mulnard ([2]) chez un Coléoptère Bruchide *Acanthoscelides obtectus* Say et qu'il explique par un *trouble endopolyploïdique* de certaines spermatogonies. Mulnard décrit chez *A. obtectus* des spermies dipyrènes, tétrapyrènes et même polypyrènes.

A côté de ces figures d'atypisme, nous avons trouvé de nombreux spermatozoïdes de formes variées : en S, en crochet, en massue, en point, etc. Nettement plus petits que les normaux, il était facile, *a priori*, de les considérer comme des atypiques du type oligopyrène; mais une étude plus approfondie nous a montré qu'entre les plus grands (plus de 8 μ) et les plus petits (moins de 1 μ), il existe tous les intermédiaires indiquant une véritable dégénérescence des spermies; celle-ci, dans le testicule, provient d'une pycnose nucléaire comme en témoignent les formes aberrantes mentionnées plus haut et aboutit à l'élaboration d'une minuscule boule

chromatique de 1 μ et même moins de diamètre. En même temps, le flagelle caudal se colore de moins en moins par le vert lumière et devient plus fin et court. Le plus souvent, dans les frottis de pulpe, les spermies dégénérescentes sont groupées.

En octobre-novembre, la dégénérescence des spermatozoïdes semble normale et l'on peut la rapprocher de la dégénérescence ovocytaire des femelles; mais, alors que tous les ovocytes (dès qu'ils ont atteint leur *taille critique*) sont frappés, seule une minorité de spermatozoïdes (les plus âgés, probablement) disparaît. L'accouplement ayant lieu au printemps et la spermatogenèse semblant continue, la dégénérescence doit avoir pour effet l'élimination du trop plein de spermies.

D'autres cas de dégénérescence se rencontrent à divers moments de la spermatogenèse; aux stades de spermatogonies et de spermatocytes primaires, il peut se produire une fusion des éléments d'un même cyste : les noyaux des cystes diminuent de taille et une caryolyse se produit après destruction de leur membrane. Avant la disparition complète des amas de spermatogonies ou de spermatocytes, il ne reste plus qu'une masse protoplasmique plus ou moins chromatique dans laquelle nulle structure cellulaire n'est plus décelable. Contrairement à ce que Voinov (3) décrit chez *Cybister rœselii* (Coléoptère Dytiscide), la dégénérescence gagne aussi bien les cystes du milieu que les cystes de la périphérie du canal testiculaire. Elle est assez fréquente et l'on peut supposer que les produits de la dégénérescence servent à la nutrition des éléments séminaux non atteints.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) R. H. Bowen, *Proc. Amer. Ac. Art. Sc.*, 57, 1922.
(2) J. Mulnard, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 82, nº 2, 1951, p. 399-445.
(3) D. N. Voinov, *Arch. Zool. Exp. Gen.*, 4e série, 1, 1903, p. 208-210.

(Laboratoire de Zoologie et Biologie animale, Faculté des Sciences, Montpellier.)

CYTOLOGIE. — *Sur l'innervation des fibres musculaires lisses de l'intestin de Souris.* Note de M. **Jacques Taxi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des contacts plus ou moins étroits ont été observés entre neurites et fibres musculaires lisses, sans qu'il soit possible de les interpréter comme de véritables synapses. L'existence d'un contact avec une fibre nerveuse pour chaque fibre lisse est improbable. De nombreuses zones de contact (intervalle inférieur à 50 Å) ont été observés entre fibres musculaires lisses.

Les recherches effectuées avec le microscope ordinaire sur l'innervation de la musculature lisse ont abouti à des conceptions dont la diversité s'explique par des différences dans les techniques de coloration utilisées. Toutes ces techniques présentent malheureusement les mêmes insuffisances fondamentales. En premier lieu, rien ne permet de savoir si les fibres nerveuses les plus fines n'échappent pas complètement au pouvoir résolvant du microscope ordinaire; d'autre part, aucune de ces techniques ne met en évidence les membranes plasmiques et ne permet donc de décider de la nature des connexions intercellulaires. L'emploi du microscope électronique paraît seul susceptible de surmonter ces insuffisances.

C'est dans ce but que Caesar, Edwards et Ruska ([1]) ont étudié l'innervation du muscle vésical de la Souris; ils y ont décrit des synapses au niveau d'invaginations (pockets) de la membrane musculaire. Plus récemment Richardson ([2]), sur l'intestin du Lapin, souligne que les rapports qu'il a observés entre neurites et fibres lisses pourraient être considérés comme analogues à ceux des synapses dans deux cas seulement.

Nous avons repris cette question et avons choisi pour ce faire l'intestin de Souris, assez mince pour être correctement fixé dans toute son épaisseur par le tétroxyde d'osmium à 2 %, tamponné selon Palade à pH 7,4.

En dehors du plexus d'Auerbach et du plexus intramusculaire profond, on rencontre dans la musculeuse intestinale un certain nombre de faisceaux nerveux, tous situés dans la couche circulaire, à l'exclusion de la couche longitudinale. Ces faisceaux sont parfois accompagnés de cellules interstitielles de Cajal ou d'histiocytes, qu'on distingue grâce aux caractères particuliers de leur cytoplasme (Taxi) ([3]). Les prolongements de ces cellules, en particulier des cellules interstitielles, ont souvent des rapports étroits avec les fibres musculaires (*pl.* III), ce qui peut créer pour des coupes observées isolément de délicats problèmes d'interprétation.

Les neurites situés à la périphérie des faisceaux nerveux intramusculaires ont une large partie de leur surface au contact du milieu intercellulaire. La distance qui sépare la membrane limitante de tels neurites de celle des fibres musculaires lisses situées en vis-à-vis peut prendre toutes les valeurs comprises entre plusieurs milliers et 150-200 Å. Dans ce dernier

cas, la disposition des membranes est assez semblable à ce qu'elle est dans les synapses interneuronales. Il arrive en outre que la fibre nerveuse déprime en gouttière la surface de la fibre musculaire et se coapte étroitement à elle.

Ces observations nous ont d'abord suggéré que les zones de contact intime entre neurites et fibres lisses pourraient représenter des synapses neuromusculaires. Mais une confrontation plus précise de l'ensemble des caractères de ces zones de contact avec ceux des synapses centrales ou neuromusculaires déjà étudiées notamment par Palay [4] et Robertson [5] fournit d'importants arguments contre cette hypothèse. Ainsi, dans les synapses décrites jusqu'ici, l'espace clair qui sépare les surfaces des éléments pré- et postsynaptiques est toujours de même largeur pour un type donné de synapse; d'autre part les membranes plasmiques dans la zone d'apposition sont en certains endroits épaissies et plus denses. Ici au contraire nous avons vu que l'espace séparant les surfaces du neurite et de la fibre lisse est très variable et, d'autre part, aucun renforcement significatif des membranes n'a pu être observé. Une autre différence concerne les vésicules synaptiques : dans les synapses étudiées jusqu'à présent, les vésicules se sont toujours montrées très abondantes et de calibre uniforme. Bien que de tels aspects peuvent parfois se rencontrer ici (*pl.* II, B, E), le plus souvent il s'agit de vésicules dont la taille est variable, certaines d'entre elles atteignant jusqu'à 1 000 Å de diamètre et paraissant se rapprocher du type des vésicules liées à la neurosécrétion décrites par Palay [6] et Bargmann et Knoop [7]. L'examen de plusieurs centaines d'aspects de zones de contact entre neurites et fibres lisses nous ont amené, pour toutes ces raisons, à la conclusion que ces zones de contact n'ont pas les caractères de véritables synapses. Nos observations sont en revanche compatibles avec l'hypothèse de la diffusion d'un médiateur chimique à partir de certaines régions des neurites, par exemple de régions riches en vésicules.

Plusieurs points restent à préciser pour donner un tableau plus complet de l'innervation du muscle lisse intestinal. Le premier est de savoir si chaque fibre musculaire présente une zone de contact avec un neurite. Pour répondre à cette question, nous avons entrepris l'étude d'un groupe de cellules musculaires lisses sur coupes sériées, les coupes étant recueillies sur grille chaque fois que la somme de leurs épaisseurs, évaluée d'après

EXPLICATION DES PLANCHES.

Toutes les illustrations sont relatives à l'intestin de Souris.

Planche I. — Faisceau nerveux dans le muscle lisse intestinal. Plusieurs fibres nerveuses contiennent des vésicules de tailles diverses. Dans les fibres lisses, remarquer les coupes transversales de fibrilles. (G × 35 000).

Planche II. — Coupes transversales de faisceaux nerveux au sein de la musculature lisse. Remarquer la diversité d'aspect et de taille des vésicules dans les fibres nerveuses, ainsi que la distance très variable séparant les neurites des fibres musculaires situées en vis-à-vis. A (G × 33 000); B (G × 30 000); C (G × 35 000); D (G × 35 000); E (G × 31 000).

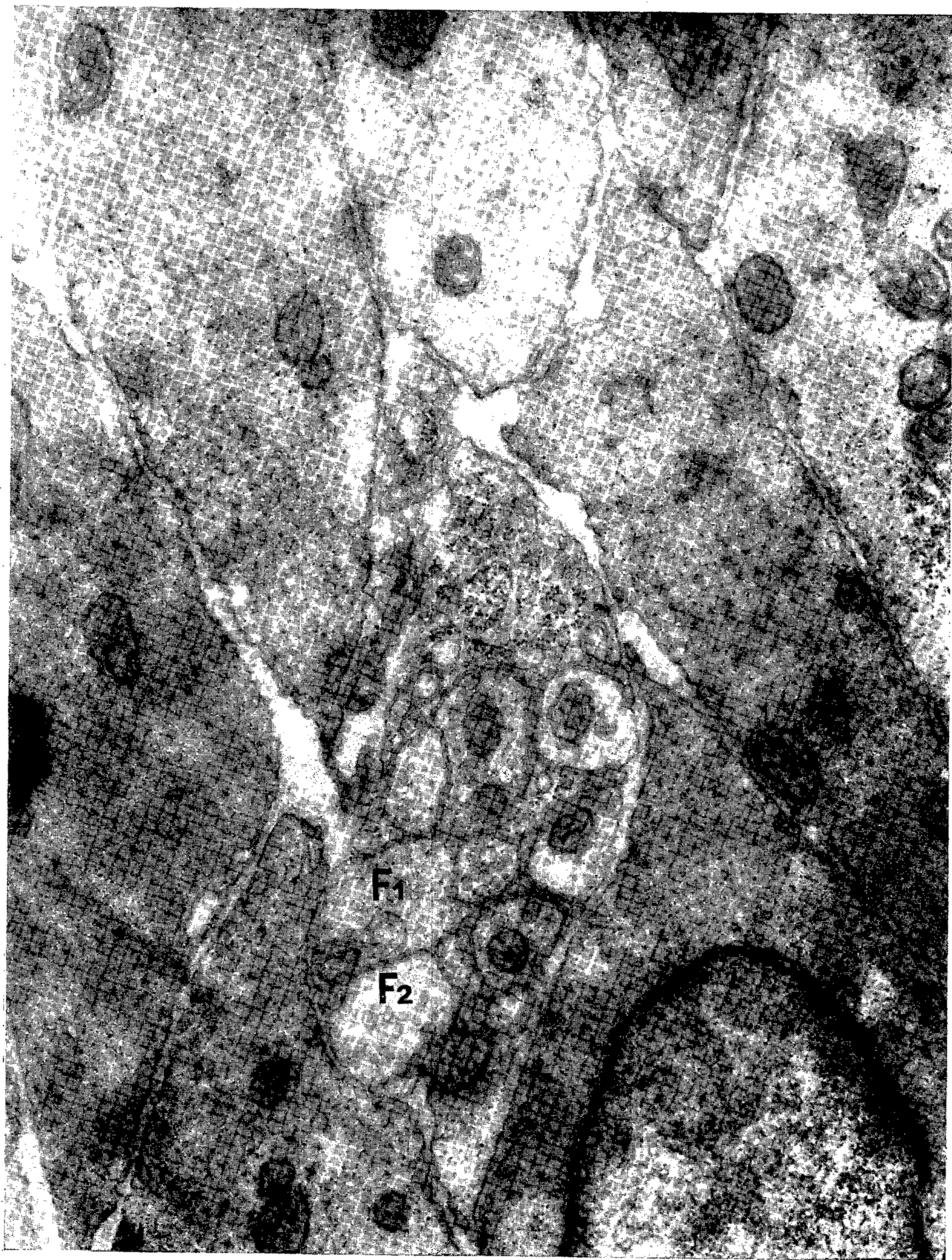

F1
F2

PLANCHE II.

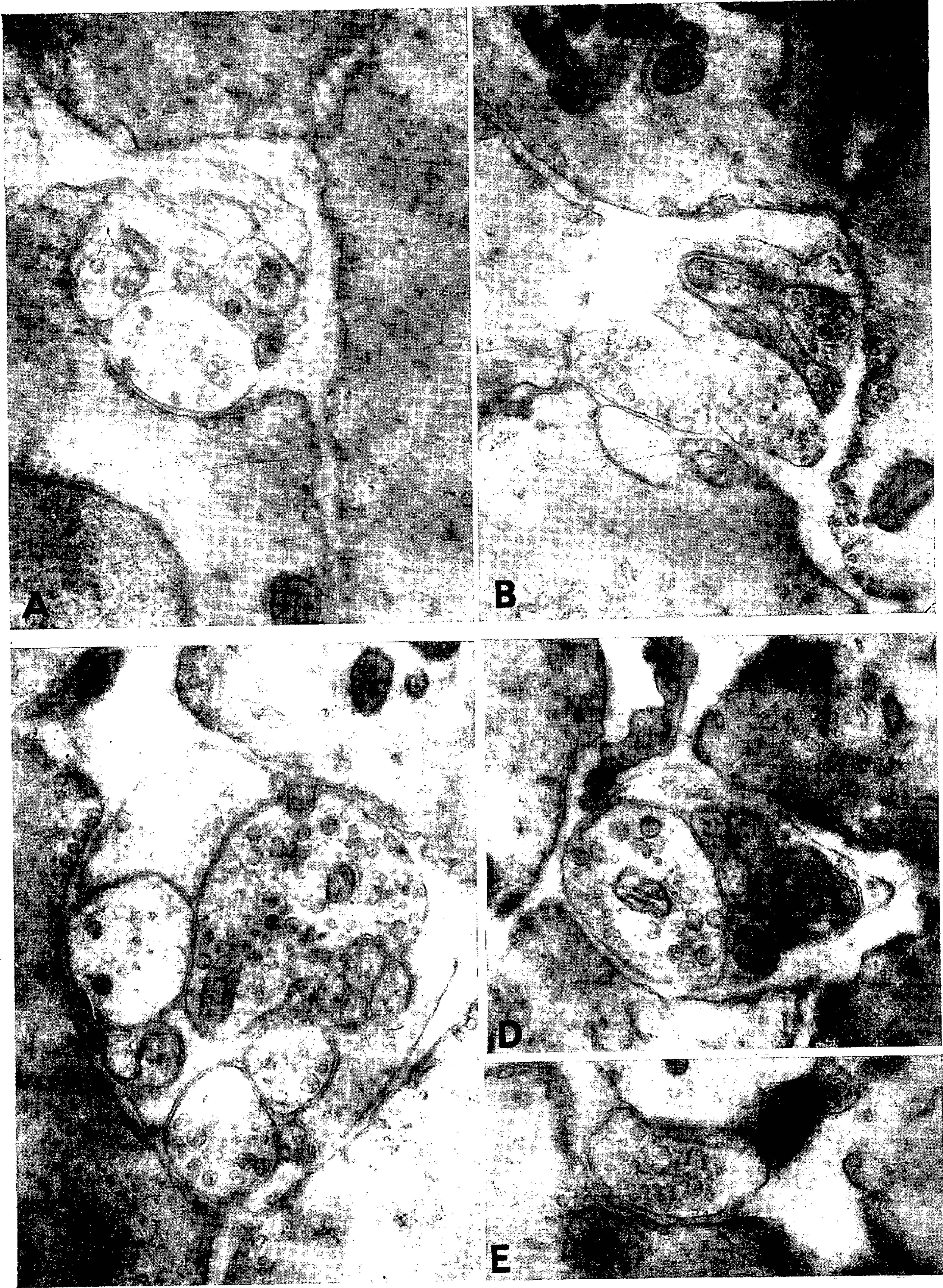
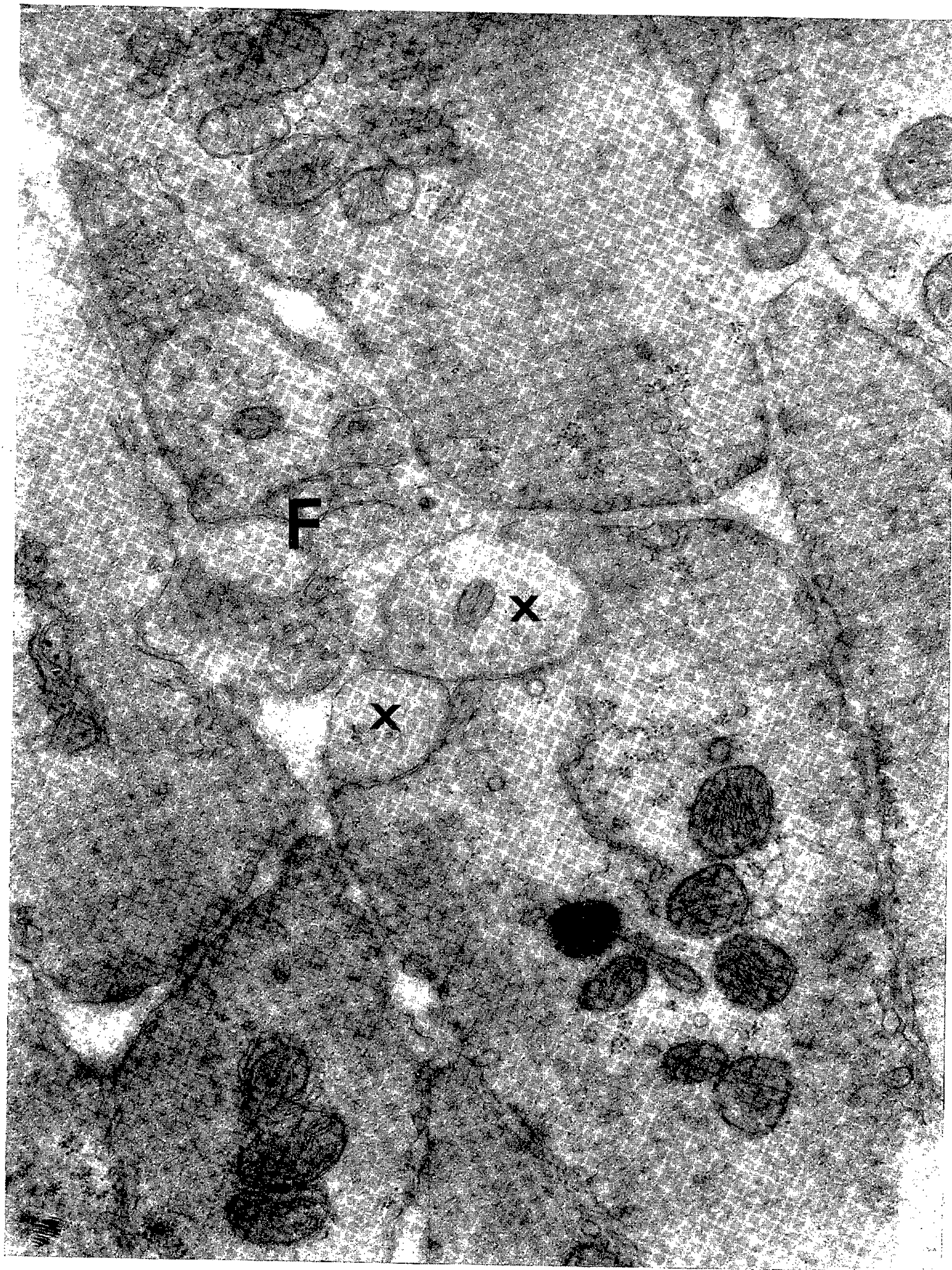
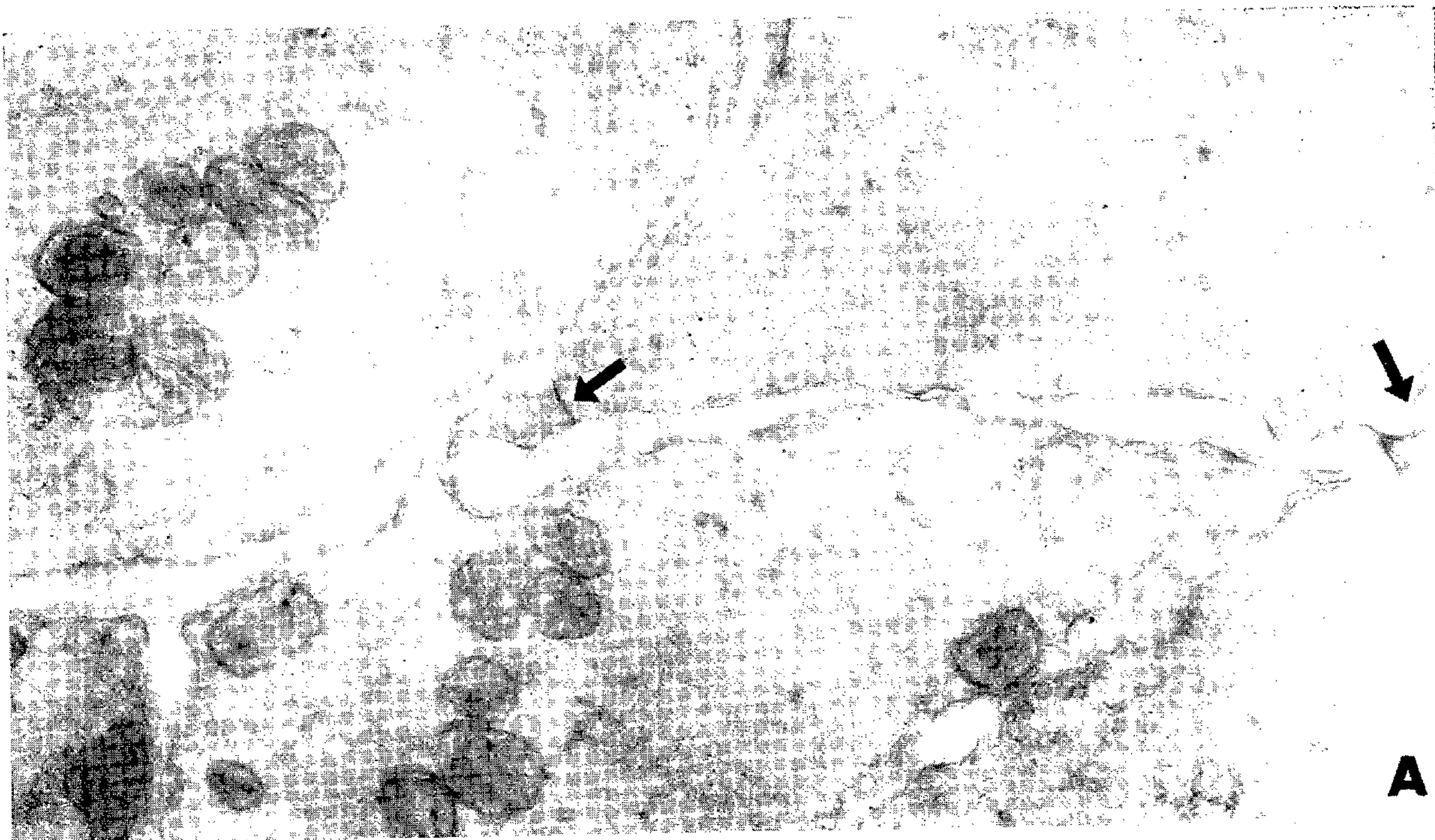
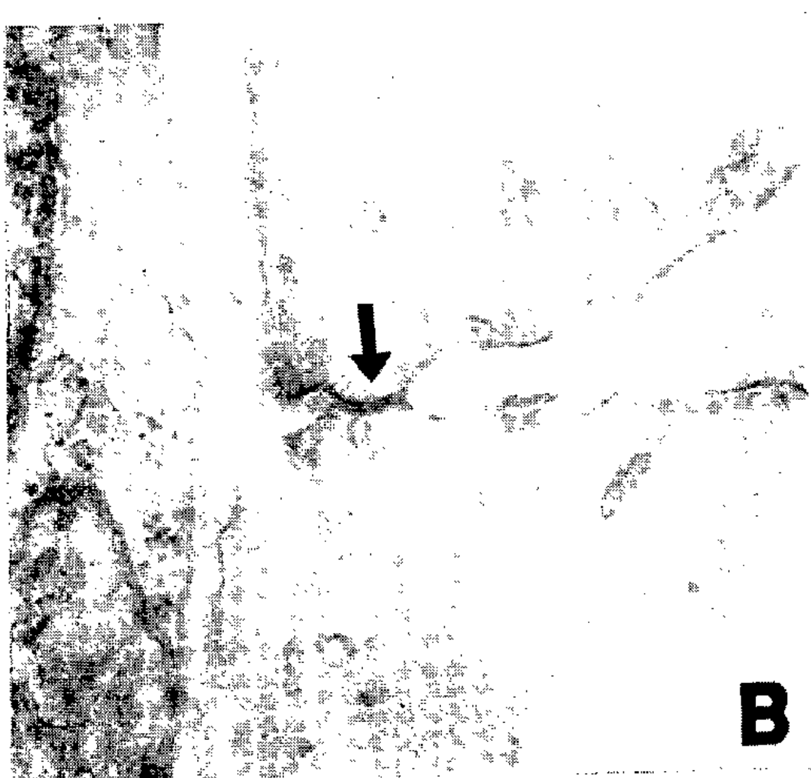
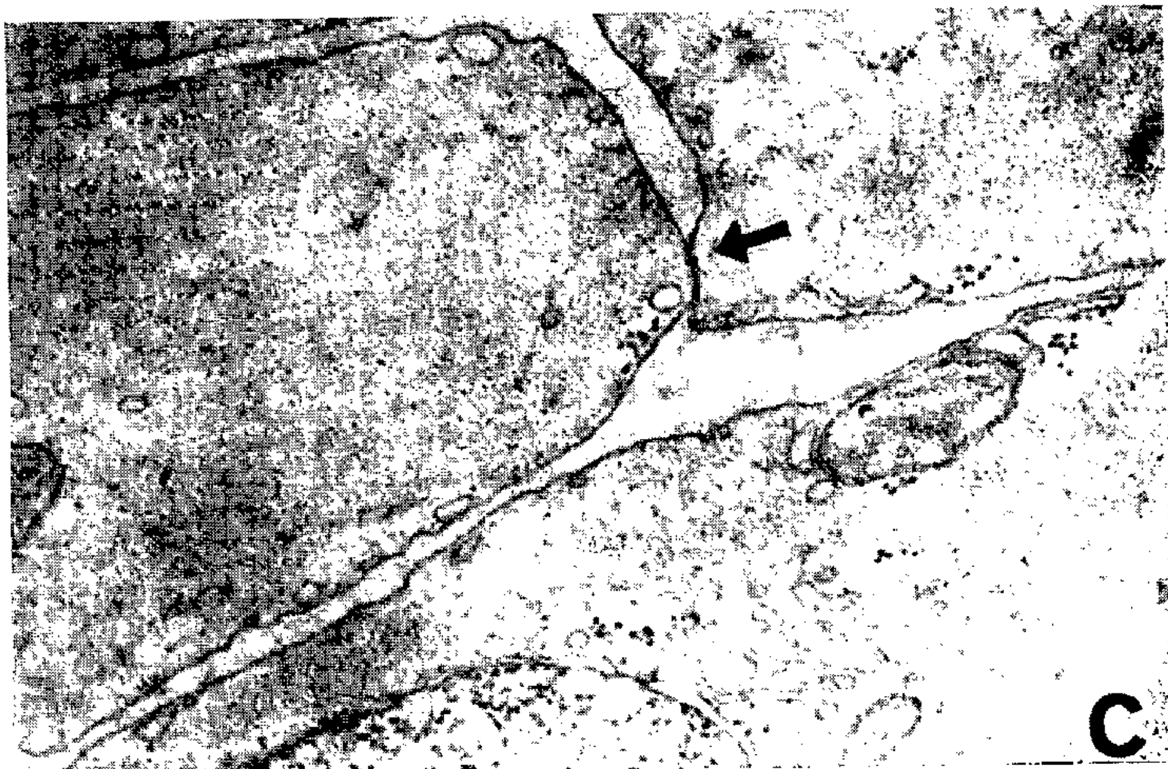


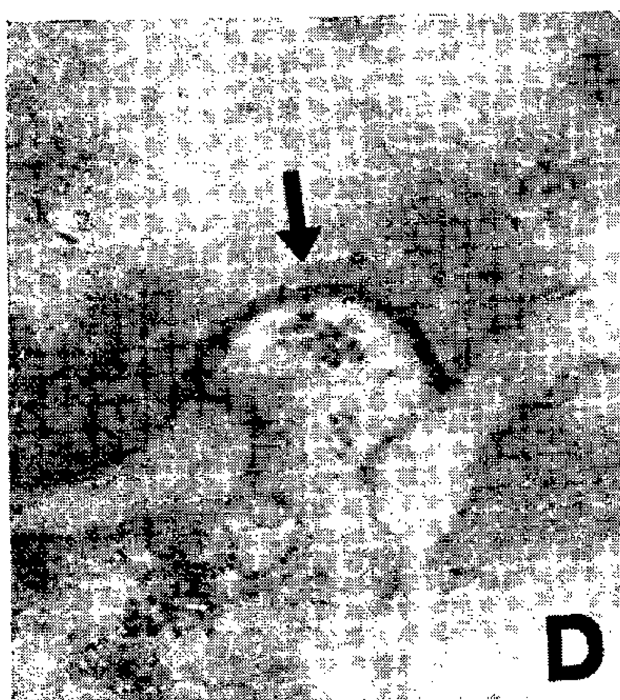
PLANCHE III.




A


B


C


D

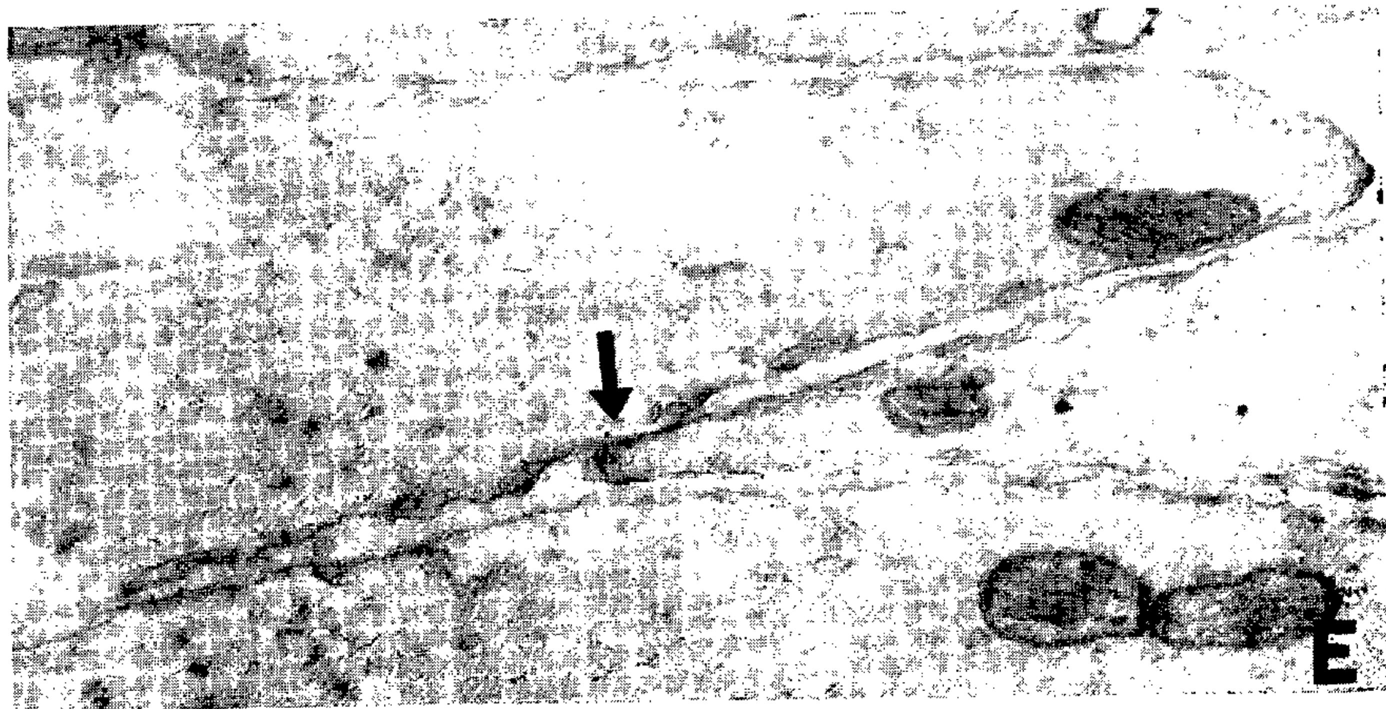

E

Planche III. — Faisceau nerveux au sein du muscle lisse. Les deux structures claires (X), dont l'aspect rappelle celui de section de neurites, sont probablement les coupes de prolongements de cellules interstitielles de Cajal accompagnant le faisceau nerveux. (G × 33 000).

Planche IV. — Divers aspects de contact étroit entre fibres musculaires lisses. Les zones de contact sont signalées par des flèches. A (G × 30 000); B (G × 48 000); C (G × 30000); D (G × 53 000); E (G × 30 000).

les données de Peachey (8) est égale à un micron. Après l'observation de plus de 200 grilles successives, notre impression est que, comme le suggère Richardson (2), il n'existe probablement pas de zone de contact avec un neurite pour chaque fibre lisse, et qu'il semble au contraire que de nombreuses fibres lisses restent éloignées de tout faisceau nerveux. Un autre argument en faveur de ce point de vue est que nous n'avons jamais observé de faisceau nerveux à l'intérieur de la musculeuse longitudinale.

Nous avons noté en revanche l'existence de contacts intimes entre fibres lisses, les membranes plasmiques des fibres voisines pouvant être appliquées étroitement l'une contre l'autre et ne laisser entre elles qu'un espace clair inférieur à 50 Å (*pl.* IV). Ce contact s'établit souvent par de petits appendices (*pl.* IV, A). Par contre nous n'avons pas retrouvé sur notre matériel les ponts anastomotiques décrits dans l'estomac du rat par Thamert (9).

(1) *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 3, 1957, p. 867-878.
(2) *Amer. J. Anat.*, 103, 1958, p. 99-136.
(3) *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 12e série, 1, 1959, p. 571-593.
(4) *Exp. Cell Res.*, suppl. 5, 1958, p. 275-293.
(5) *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 2, 1956, p. 369-380.
(6) *Progress in Neurobiology*, II, P. Hoeber, New-York, 1957, p. 31-49.
(7) *Z. Zellforsch.*, 46, 1957, p. 242-251.
(8) *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 4, 1958, p. 233-242.
(9) *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 6, 1959, p. 67-70.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B., Faculté des Sciences, Paris et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., Paris.*)

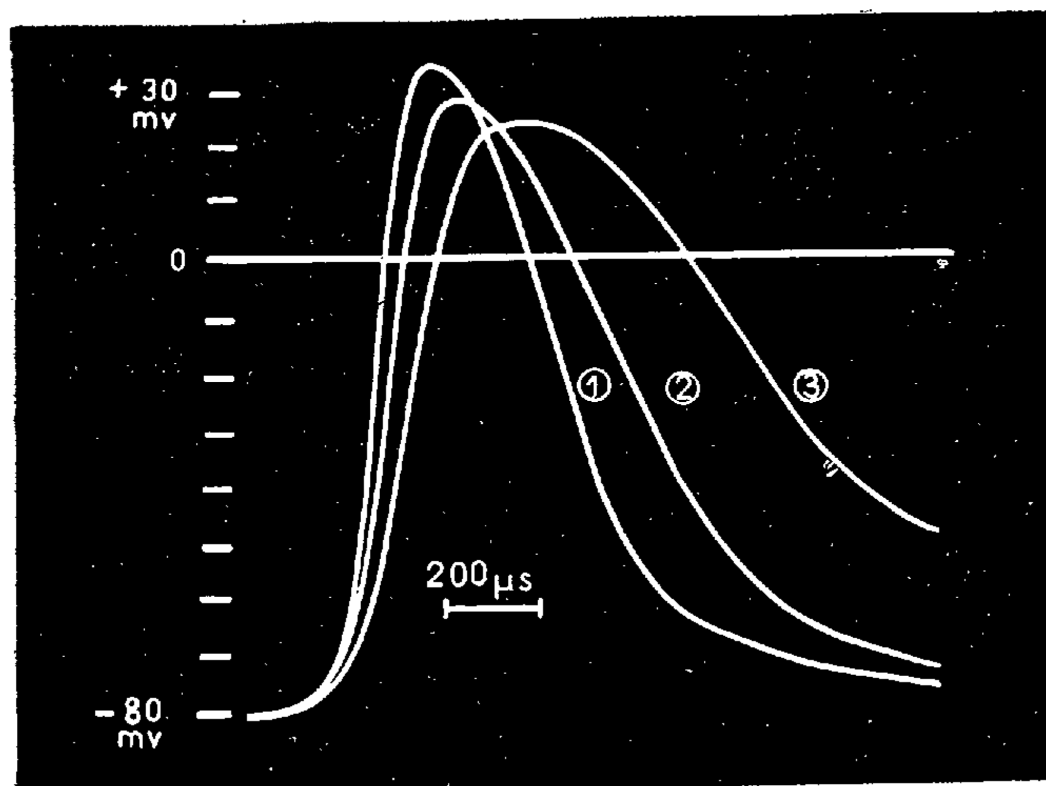
PHYSIOLOGIE. — *Influence des hormones thyroïdiennes sur les phénomènes de dépolarisation et de repolarisation de la fibre musculaire squelettique.* Note (*) de MM. **Jean Laplaud**, **Oger Rougier** et **Yves-Michel Gargouïl**, présentée par M. Léon Binet.

Les techniques d'enregistrement des potentiels d'action intracellulaires de la fibre musculaire squelettique permettent d'observer des variations importantes des phases de dépolarisation et de repolarisation chez les Rats thyroïdectomisés ou hyperthyroïdiens par rapport aux Rats témoins.

Dans le cadre de l'étude de l'influence des hormones dans le fonctionnement électrique et mécanique de la cellule, nous avons précédemment décrit les modifications entraînées par une substance thyroïdienne, l'acide triiodothyroacétique, au niveau de la fibre musculaire squelettique de couturier isolé de Grenouille ([1]). Nous avons pensé qu'il serait intéressant de poursuivre notre étude chez le Mammifère.

Notre expérimentation porte sur 30 rats mâles de 155 à 175 g, répartis en trois lots : 10 rats témoins, 10 rats thyroïdectomisés, et 10 rats ayant reçu 15 injections quotidiennes de 50 μg de thyroxine. Le métabolisme de base de chaque animal est contrôlé à l'aide de l'appareil de Bargeton ([2]), ([3]).

Les enregistrements de l'activité électrique cellulaire sont réalisés sur la portion superficielle du muscle *pectoralis major* du Rat, anesthésié par injection intrapéritonéale d'éthyle carbamate. Suivant la technique utilisée chez le Cobaye et le Chat par Trautwein et coll. ([4]), la portion superficielle du muscle mise à nu est arrosée continuellement avec une solution



Phases rapides du potentiel d'action intracellulaire de fibre musculaire squelettique de Rats d'après enregistrements réalisés à grande vitesse de balayage.
Tracé 1 : Rats hyperthyroïdiens.
» 2 : Rats témoins.
» 3 : Rats thyroïdectomisés.
(L'échelle verticale correspond à 10 mV par division.)

physiologique réchauffée à 35° par passage dans une cuve thermostatée. La stimulation est réalisée à l'aide de deux électrodes capillaires disposées dans le sens longitudinal des fibres. L'activité électrique intracellulaire est obtenue à l'aide de microélectrodes « flottantes » et enregistrée sur l'écran d'un oscillographe cathodique dont la vitesse de balayage est de 1 cm/200 μs.

Après agrandissement photographique, les vitesses des phases ascendante et descendante des potentiels d'action sont évaluées en volts par seconde, sur les parties rectilignes des tracés.

Les durées des phases rapides du potentiel d'action sont évaluées en microsecondes, le potentiel consécutif négatif étant arbitrairement éliminé par prolongement graphique de la phase de repolarisation rapide jusqu'à la valeur initiale du potentiel de membrane.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	Rats hypothyroïdiens (thyroïdectomisés).	Rats témoins.	Rats hyperthyroïdiens (injection de thyroxine).
Vitesse de la phase ascendante (V/s)...	360 ± 18	600 ± 15	840 ± 20
Vitesse de la phase descendante (V/s)...	100 ± 5	150 ± 4	210 ± 2,5
Durée des phases rapides (μs)..........	1520 ± 75	1080 ± 25	850 ± 20

Nos résultats montrent clairement que les variations de la sécrétion et du taux des hormones thyroïdiennes peuvent notablement influencer l'activité électrique des fibres striées, et plus particulièrement les vitesses des différentes phases rapides de la réponse (*fig.*).

Pour expliquer ces phénomènes plusieurs hypothèses peuvent être envisagées : les substances actives interviendraient dans la perméabilité de la membrane cellulaire, ou agiraient sur les concentrations ioniques des milieux extracellulaires, ainsi que le suggèrent certains travaux précisant que, chez le Rat thyréoprive, l'excrétion rénale du sodium et du potassium est augmentée ([5]). Il est également possible de concevoir que ces substances, réglant le niveau des oxydations cellulaires, influenceraient le fonctionnement des différentes « pompes » ([6]) qu'on doit faire intervenir, pour expliquer la genèse de l'activité électrique cellulaire.

Des travaux sont actuellement en cours et nous espérons qu'ils nous permettront de préciser les mécanismes à l'origine des phénomènes que nous observons.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) J. Laplaud et Y. M. Gargouil, *C. R. Soc. Biol.*, 1960, séance du 15 octobre (sous presse).

(2) M. le Professeur Bargeton, en mettant à notre disposition l'un des appareils qu'il a conçu, nous a permis d'apporter plus de rigueur à nos travaux.

(3) D. Bargeton et C. Krumm-Heller, *J. Physiol.*, 41, 1949, p. 119.

(4) W. Trautwein, K. Zink et K. Kayser, *Pflüg. Archiv.*, 257, 1953, p. 20.

(5) F. Stephan, H. Jahn et B. Metz, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 332.

(6) E. Corabœuf, *J. Physiol.*, 51, 1960, p. 323.

(*Laboratoire de Physiologie animale, Poitiers.*)

PHYSIOLOGIE. — *Propriétés cholérétiques de quelques anticoagulants hypoprothrombinémiants.* Note (*) de MM. **Darius Molho**, **Louis Fontaine** et Mme **Maryse Belleville**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Divers anticoagulants hypoprothrombinémiants, tels que la phénylindanedione, les *p*-méthoxy et *p*-bromophénylindanediones, le dicoumarol, le « syntron», etc., ont chez le Rat, une activité cholérétique notable, plus importante que celle de l'acide déhydrocholique. Aucun parallélisme n'existe entre les degrés d'activités anticoagulante et cholérétique. L'héparine et la vitamine K_1 ne présentent pas cette dernière propriété.

Après la démonstration par Link et coll. ([1]) de l'activité hypoprothrombinémiante du dicoumarol, de nombreuses études d'analogie structurale ont tenté de simplifier une telle molécule et de la rendre plus spécifique ([2]).

Trois grandes séries d'anticoagulants susceptibles d'agir sur le complexe prothrombique sont connus à l'heure actuelle :

1° *des dérivés de l'hydroxy-4 coumarine :*

— le tromexane ou dicoumarol acétate d'éthyle;

— la warfarine ou (phényl-1 acétyl-2) éthyl-3 hydroxy-4 coumarine;

— le syntron ou *p*-nitrophényl-1 acétyl-2 éthyl-3 hydroxy-4 coumarine;

— certains dérivés du (benzoyl-2 éthyl-3) hydroxy-4 coumarine ([2]) dont l'activité anticoagulante élevée a été démontrée chez le Lapin mais pour lesquels les essais cliniques font encore défaut;

2° *des dérivés de la phényl-2 indanedione-1.3* ([2]);

3° *des dérivés de la (diphénylacétyl)-2 indanedione-1.3.*

Tous ces composés ont la propriété commune de diminuer la prothrombine et les facteurs de coagulation VII, IX et X ([3]). Ils présentent un antagonisme avec la vitamine K_1.

A ces qualités fondamentales si utiles dans le domaine des thromboses, s'ajoutent des actions secondaires intéressantes : uricosurique ([4]), diurétique ([5]), antiinflammatoire ([6]) pour la phénylindanedione et faiblement œstrogène chez la Rate castrée pour la phénylindanedione et le dicoumarol ([2]). On peut rattacher maintenant à ces caractéristiques pharmacologiques, une activité cholérétique non négligeable, chez le Rat. En effet, le Rat est un animal d'expérience de choix, car l'absence, chez lui, de vésicule biliaire permet de définir de façon précise une action cholérétique.

L'expérience est conduite de la façon suivante : des rats mâles de 200 g à jeun depuis la veille, contenus sur une table thermostatée, sont anesthésiés par voie intrapéritonéale par 45 mg/kg de mébubarbital. En effet, la cholérèse est sensible aux variations de température ([7]) et n'est pas influencée par le mébubarbital ([8]).

Après trachéotomie, on cathétérise le canal cholédoque et l'on recueille la bile dans des éprouvettes graduées. On détermine la cholérèse de base

pendant la première heure, en notant les volumes excrétés toutes les 30 mn. On administre ensuite le produit à expérimenter en solution dans le sérum physiologique ou le propylène glycol, par voie intraduodénale, à la dose de 50 mg/kg, le volume injecté ne dépassant jamais 2 ml. Chaque essai est effectué sur une série de huit rats.

Les modifications de la cholérèse provoquées par l'injection de déhydrocholate, de phénylindanedione, de *p*-méthoxyphénylindanedione et d'hébucol sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Cholérèse (µl)										
		après injection									
Produits (sels de sodium) dans sérum physiologique.	1 h avant injection.	30 mn.	% aug.	60 mn.	% aug.	90 mn.	% aug.	120 mn.	% aug.	180 mn.	% aug.
Déhydrocholate	368	607	65	332	0	318	0	266	0	–	–
Phényl-2-indanedione-1.3	330	470	42,4	468	41,8	430	30,3	396	20	–	–
(*p*-méthoxyphényl)-2 indanedione-1.3	357	494	38,4	564	69,4	490	37,2	450	26,2	437	22,4
Hébucol	380	757	100	736	93	604	58	479	27	425	11

Les tableaux II et III réunissent les coefficients d'activité cholérétique, définis selon Pesson, Salle et Auffret ([9]).

Par comparaison avec les activités relatives des trois cholérétiques témoins (déhydrocholate de sodium, driol et hébucol), nous constatons que la plupart des anticoagulants essayés ont une activité cholérétique intermédiaire entre celle du déhydrocholate et du driol; un certain nombre ont une activité nulle et deux seulement, la *p*-méthoxyphénylindanedione et le « syntron », ont une activité nettement supérieure. Signalons que dans tous les cas positifs, les hypoprothrombinémiants ont une action cholérétique moins fugace que celle du déhydrocholate ou du driol.

TABLEAU II.

Produits (sels de sodium en solution dans sérum physiologique).	Coefficient d'activité A × B × C
Déhydrocholate	1 × 65 × 0,5 = 32,5
Phényl-2 indanedione-1.3	0,87 × 38 × 1,5 = 49,6
p-méthoxyphényl-2 indanedione-1.3	1 × 38,7 × 2,5 = 96,75
Hébucol (cyclohexylbutyrate)	1 × 69,5 × 2 = 139
Warfarine	1 × 25,5 × 1 = 25
(*p*-bromobenzoyl)-2 éthyl-3 hydroxy-4 coumarine	1 × 23,2 × 1 = 23
(*p*-chlorobenzoyl)-2 éthyl-3 hydroxy-4 coumarine	1 × 28,6 × 1,5 = 43
(*p*-phényl-benzoyl)-2 éthyl-3 hydroxy-4 coumarine	0 = 0
Tromexane	0 = 0
Héparine	0 = 0
Syntron	1 × 48 × 2 = 96

TABLEAU III.

Produits en solution dans le propylèneglycol.	Coefficient d'activité.
Propylèneglycol	0,66 × 24 × 0,5 = 8
Dicoumarol	1 × 34 × 1,5 = 51
Tromexane	0,66 × 34 × 0,5 = 8
(p-bromophényl)-2 indanedione-1.3	0,87 × 27 × 2 = 46
(Diphénylacétyl)-2 indanedione-1.3	1 × 29 × 2 = 58
(p-chlorodiphénylacétyl)-2 indanedione-1.3	0,75 × 23,9 × 0,5 = 9
Driol ou p-hydroxysalicylanilide	1 × 68,6 × 1 = 68,6
Vitamine K_1	0,66 × 24 × 0,5 = 8

A, nombre d'animaux dont la cholérèse est augmentée de plus de 20 % (si tous les animaux ont réagi A = 1);
B, % moyen d'élévation de la cholérèse pendant l'essai;
C, durée en heures de cette élévation.

L'héparine, anticoagulant circulant à activité immédiate, dont les propriétés lipidoconversantes sont bien connues, n'est pas cholérétique, non plus d'ailleurs, que la vitamine K_1.

Il ressort de ces expériences, que certains des agents hypoprothrombinémiants essayés ont, plus ou moins, chez le Rat, une certaine activité cholérétique; on peut donc se demander, si ce fait se vérifiait chez l'Homme, quelles seraient les incidences d'une telle propriété au cours des traitements prolongés des artérioscléroses coronariennes, par de tels médicaments. Effectivement, Horita et Loomis ([10]) constatent une influence favorable des anticoagulants sur l'athérome expérimental de coquelets hypercholestérolés et Gaultier et coll. ([11]) remarquent une amélioration des lipoprotéinogrammes et des divers tests (cholestérol, test de Kunkel, test de Vernes) après traitement prolongé à la phénylindanedione, de patients sujets à une incapacité coronarienne. On peut donc penser que les hypoprothrombinémiants, par leurs propriétés cholérétiques, facilitent entre autres, l'élimination du cholestérol par la bile, et par là même, ont une double action bénéfique dans les thromboses des coronaires.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

([1]) M. STAHMANN, HUEBNER et K. P. LINK, *J. B. C.*, 138, 1941, p. 513.
([2]) D. MOLHO, *Thèse Sc. Nat.*, Lyon, 1953.
([3]) F. KOLLER, *Schweizeriche Med. Wochenschr.*, 90, 1960, p. 201.
([4]) G. PASERO et G. MASINI, *Arch. « E. Maragliano » Pathol. e Clin.*, 14, 1958, p. 297.
([5]) J.-P. SOULIER et GUEGUEN, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 1007.
([6]) J. COTTE, J. VAYRE et D. MOLHO, *Soc. Fr. Dermatol. et Syphil.*, 61, n° 4, 18 juin 1954.
([7]) G. BIZARD et VANLERENBERGHE, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 207 et 364.
([8]) R. DEBAS, G. ROUX et J. COSTEN, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 159.
([9]) M. PESSON, J. SALLE, C. AUFFRET, *Arch. Intern. Pharmacod.*, 119, 1959, p. 443.
([10]) A. HORITA et LOOMIS, *J. Exp. Med.*, 100, 1954, p. 381.
([11]) M. GAULTIER, C. FRILEUX, P. NOGRETTE et G. HUGO, *Presse Med.*, 65, 1957.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire Naturelle, Paris*
et *Laboratoire de Pharmacie chimique*
et Pharmacologie de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Lyon.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Inhibition compétitive de l'action antidiurétique de la lysine-vasotocine par l'ocytocine chez* Rana esculenta. Note de MM. **Serge Jard** et **François Morel**, présentée par M. Robert Courrier.

La lysine-vasotocine exerce chez *Rana esculenta* une action antidiurétique spécifique. L'ocytocine (inactive par elle-même) supprime l'action de la lysine-vasotocine. Par contre, la lysine-vasopressine (également inactive) n'exerce aucun effet inhibiteur. La molécule d'ocytocine diffère de celle de la lysine-vasotocine par substitution d'un aminoacide de la chaîne. Celle de vasopressine par substitution d'un aminoacide du cycle. L'inhibition de la lysine-vasotocine par l'oxytocine suggère une fixation compétitive de ces deux substances sur le récepteur par la partie cyclique commune de leurs molécules respectives.

Il a été montré récemment que la lysine-vasotocine ([1]) est douée, à faibles doses, d'un pouvoir antidiurétique prononcé chez *Rana esculenta*, tandis que l'ocytocine et la lysine-vasopressine, bien que ne différant de la lysine-vasotocine que par un aminoacide, sont dépourvues d'action antidiurétique même à forte doses ([2]). Cette spécificité d'action particulièrement nette et l'analogie de structure de ces trois peptides réalisent les conditions requises pour rechercher une éventuelle inhibition compétitive.

Les expériences sont réalisées en enregistrant le débit urinaire de grenouilles dont les uretères et une artère iliaque ont été cathétérisés 1 à 4 jours auparavant. Les injections hormonales sont effectuées par voie intravasculaire. Dans chaque cas, les effets glomérulaires sont recherchés en mesurant la clearance de l'inuline et les effets tubulaires en déterminant la clearance de l'eau libre ([3]). Les doses d'hormone injectées sont exprimées en poids (mμg) en admettant ([4]) : pour l'ocytocine (Ocy) une activité ocytocique de 450 U. I./mg pour la lysine-vasotocine (LVT), une activité ocytocique de 20 U. I./mg et pour la lysine-vasopressine (LVP), une activité pressique de 275 U. I./mg.

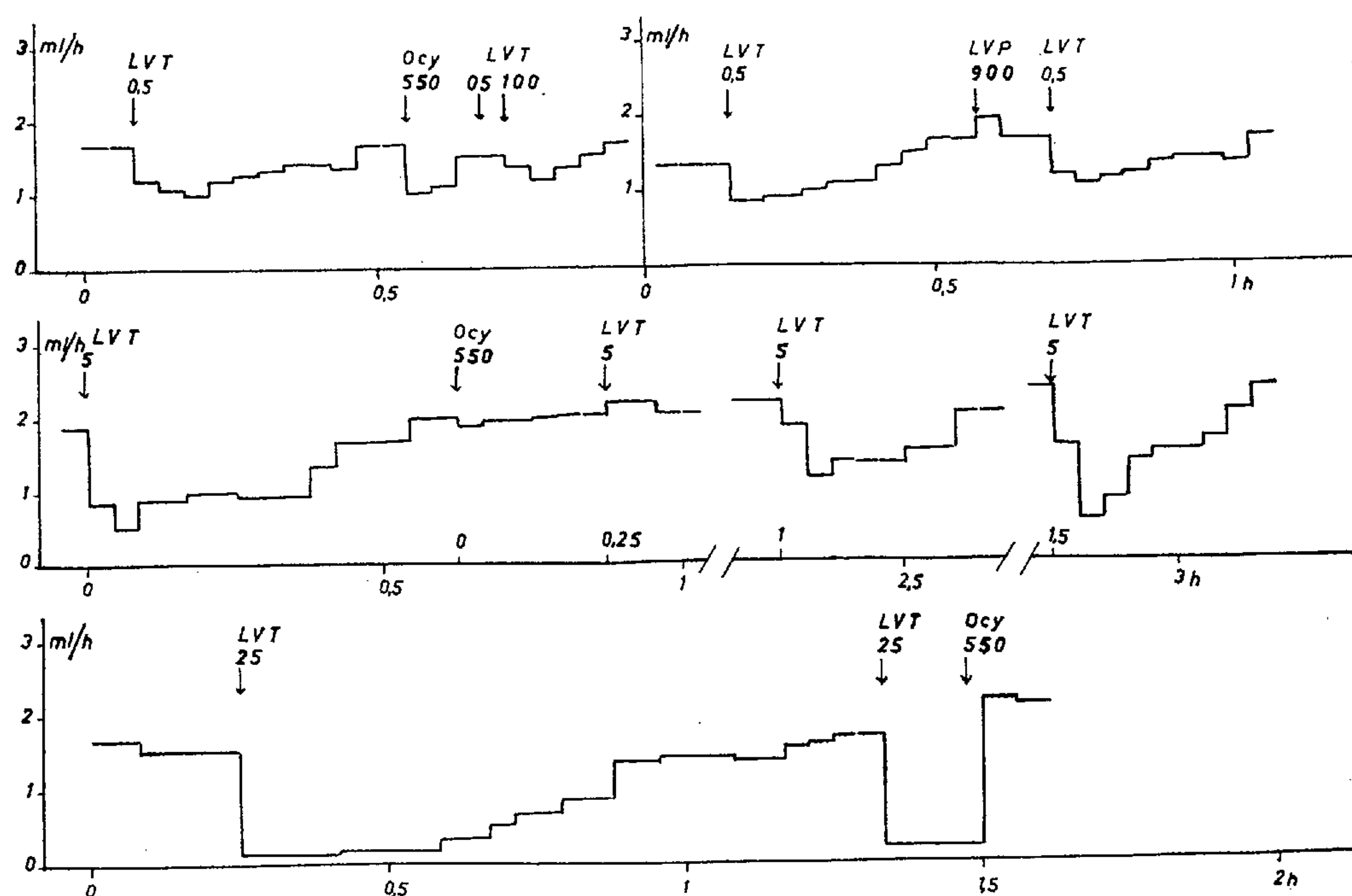
Les résultats montrent que :

1. La lysine-vasotocine, injectée seule, produit un effet antidiurétique dont l'intensité et la durée sont fonction de la dose; cet effet est déjà net avec 0,5 mμg (*fig.*), ce qui correspond dans le plasma à une concentration de l'ordre de 10^{-10} M. L'effet antidiurétique, en dehors d'une réduction de filtration glomérulaire (qu'on observe seulement pour les injections intravasculaires), résulte principalement d'une augmentation de la réabsorption tubulaire d'eau (baisse du rapport de la clearance de l'eau libre à celle de l'inuline).

2. L'ocytocine ou la lysine-vasopressine, injectées seules, provoquent parfois une faible variation de filtration glomérulaire (augmentation ou diminution) mais n'augmentent pas la réabsorption tubulaire d'eau, même à forte dose (de l'ordre de 0,5 à 1 μg).

3. L'ocytocine supprime l'action antidiurétique de la lysine-vasotocine. La figure en montre quelques exemples : *a.* l'action inhibitrice de l'ocy-

tocine s'exerce même vis-à-vis de doses élevées de lysine-vasotocine; ainsi (tracé supérieur gauche) 100 mμg de LVT injectés environ 15 mn après 550 mμg d'Ocy ont un effet antidiurétique plus faible que 0,5 mμg de LVT injectés avant l'Ocy; *b.* l'action inhibitrice de l'ocytocine est prolongée; ainsi (tracé du milieu) injectés 15 mn après 550 mμg d'Ocy, 5 mμg de LVT ne produisent plus aucun effet. Avec la même dose de LVT



Action inhibitrice de l'ocytocine (Ocy) et de la lysine-vasopressine (LVP) vis-à-vis de l'effet antidiurétique de la lysine-vasotocine (LVT) chez *Rana esculenta*.
En abscisses : le temps en heures.
En ordonnées : le débit d'urine uretérale en millilitres par heure et par animal.
Les hormones sont administrées par injection intravasculaire rapide.
Les doses sont indiquées en poids (mμg = 10^{-6} mg).
Discussion des résultats, *cf.* texte.

injectée 60 mn après l'Ocy on observe encore une inhibition importante; *c.* l'ocytocine injectée après la lysine-vasotocine interrompt l'effet antidiurétique de cette dernière; ainsi (tracé inférieur) 550 mμg d'Ocy interrompent l'action de 25 mμg de LVT, dose qui avait produit auparavant un effet antidiurétique prolongé.

4. Par contre, la lysine-vasopressine, même à forte dose, n'inhibe aucunement l'effet antidiurétique de la lysine-vasotocine; ainsi (tracé supérieur droit) l'effet de 0,5 mμg de LVT est comparable avant et après l'injection de 900 mμg de LVP.

Les résultats rapportés montrent donc que l'ocytocine est capable de supprimer l'action antidiurétique de la lysine-vasotocine chez *Rana esculenta*, alors que la lysine-vasopressine reste sans effet inhibiteur même

pour des doses de l'ordre de 2 000 fois supérieures aux doses efficaces de lysine-vasotocine.

Ces résultats sont particulièrement suggestifs si l'on considère la structure des molécules. En effet, l'ocytocine diffère de la lysine-vasotocine par substitution d'un aminoacide de la chaîne (leucine à la place de lysine); les cycles sont identiques dans les deux molécules. L'inhibition observée pourrait résulter d'une fixation compétitive sur le récepteur; la différence de structure de la chaîne rendrait compte de l'absence d'activité physiologique de l'ocytocine sur ce test. Au contraire, la lysine-vasopressine diffère de la lysine-vasotocine par substitution d'un amino-acide du cycle (phénylalanine à la place d'isoleucine); les chaînes sont identiques dans les deux molécules. L'absence d'action biologique (malgré des chaînes identiques) et de pouvoir inhibiteur résulterait de la disparition de l'affinité de la molécule de lysine-vasopressine pour le récepteur qu'entraînerait la modification de structure du cycle.

Des effets antagonistes exercés par certains analogues artificiels de l'ocytocine vis-à-vis de la vasopressine (pression artérielle du rat) ou de l'ocytocine (pression artérielle du poulet, utérus du rat et du lapin *in vitro*) ont été déjà signalés ([5]), ([6]), ([7]) et interprétés comme l'indication d'une fixation compétitive de ces peptides sur leurs récepteurs. Certains arguments expérimentaux suggèrent, d'autre part, que le pont disulfure de la molécule serait effectivement impliqué dans cette fixation ([8]).

(1) La lysine-vasotocine a été mise à notre disposition par le Docteur Boissonnas.

(2) S. Jard, J. Maetz et F. Morel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 788.
(3) W. H. Sawyer, *Amer. J. Physiol.*, 189, 1957, p. 564.
(4) R. A. Boissonnas et R. L. Huguenin, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 182.
(5) St. Guttmann, P. A. Jaquenoud, R. A. Boissonnas, H. Konzett et B. Berde, *Naturwissenschaften*, 44, 1957, p. 632.
(6) H. Konzett, *Helv. Physiol. Acta*, 15, 1957, p. 419.
(7) C. Ressler et J. R. Rachele, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 98, 1958, p. 170.
(8) I. L. Schwartz, H. Rasmussen, M. A. Schoessler, C. T. O. Fong et L. Silver, *J. Clin. Inv.*, 39, 1960, p. 1026.

(*Département de Biologie, Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay, Seine-et-Oise.*)

BIOMÉTRIE. — *Sur une corrélation élevée entre coefficients de variation des deux sexes pour un caractère quantitatif chez* Bombyx mori *L.* Note (*) de M. **Jean-Marie Legay**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude des caractères quantitatifs commence toujours par l'examen de leur variabilité. Les résultats rapportés ici concernent, chez *Bombyx mori*, le poids de la coque soyeuse et le poids de la chrysalide. L'indice statistique sur lequel nous avons porté notre attention est le coefficient de variation (c. v.).

Les données numériques [1] proviennent de mesures réparties dans 54 familles de frères-sœurs. La taille de ces familles était variable (de 74 à 194 individus), mais en moyenne de 120 unités. Ces familles avaient de plus des caractéristiques biologiques variées et différaient par la race, la lignée, l'année d'élevage, le niveau de sélection. Leur ensemble constitue donc globalement un échantillon lié à l'espèce et non à l'un de ces facteurs en particulier.

L'exploration des données numériques abondantes (au total près de 6 500 individus) n'a été rendue possible que par l'usage d'un ordinateur électronique IBM 650 et la préparation de programmes de calcul adaptés à ce travail.

Résultats. — Nous donnerons d'abord pour ce groupe de familles l'ordre de grandeur des caractères étudiés.

	Valeur moyenne des caractères quantitatifs (en 10 mg).		Valeur moyenne de leurs coefficients de variation (en %).	
	♂	♀	♂	♀
Coque soyeuse	35,98	37,69	13,17	13,54
Chrysalide	140,08	179,25	11,02	11,00

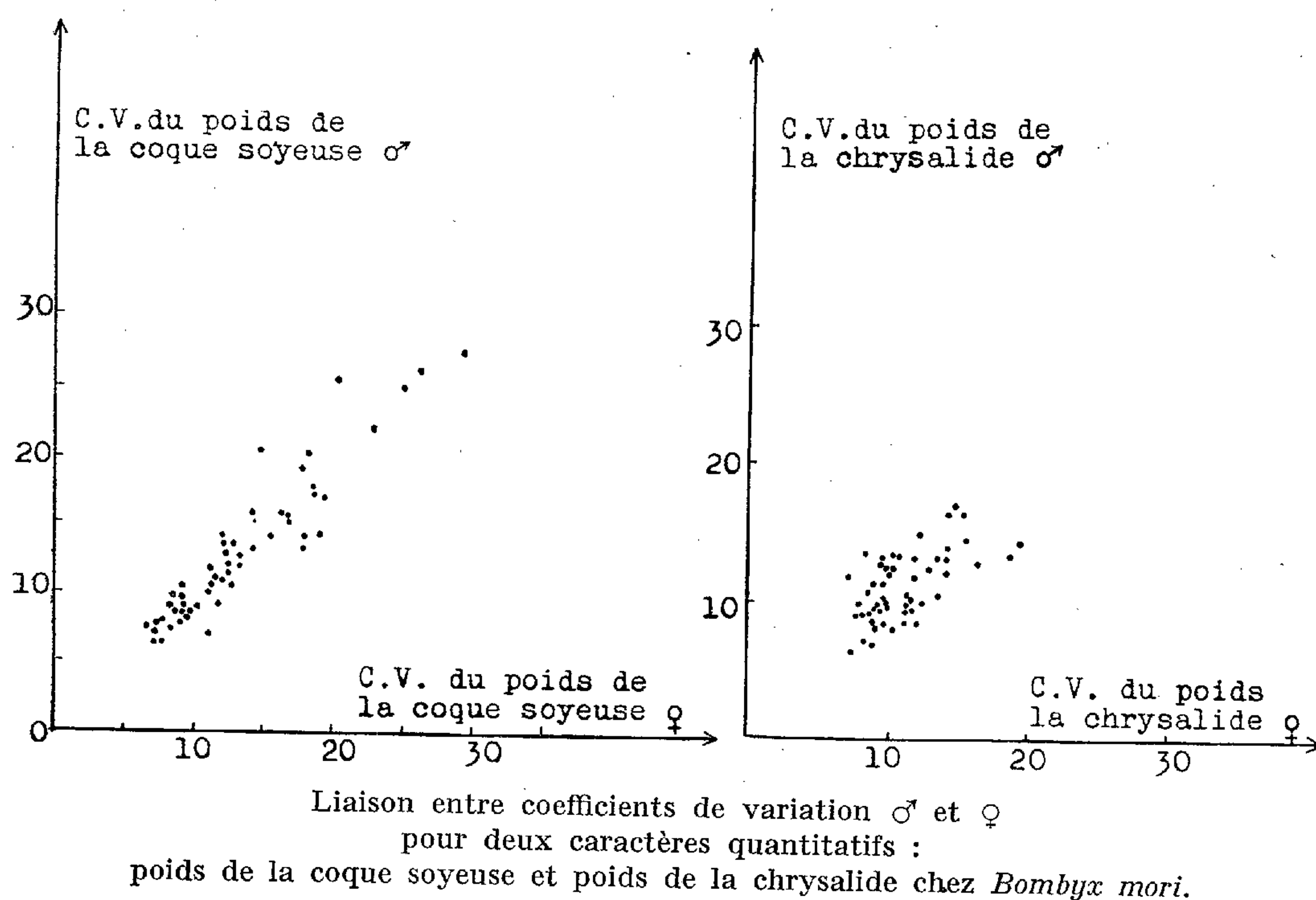
Nous notons que l'usage du coefficient de variation efface entre les sexes des différences qui pouvaient être considérées comme des caractères sexuels secondaires, en particulier dans le cas du poids des chrysalides. Le poids de la coque et surtout celui de la chrysalide est plus élevé chez la femelle que chez le mâle, mais le coefficient de variation, c'est-à-dire en définitive l'écart-type exprimé en pour-cent de la moyenne, est très proche, *en moyenne*, pour les deux sexes et pour un même caractère quantitatif. Nous remarquons en outre qu'il est nettement plus élevé pour le poids de la coque soyeuse que pour le poids de la chrysalide. Le premier de ces caractères est donc plus variable que le second.

Compte tenu de ces résultats préliminaires, nous avons cherché à savoir s'il existait une liaison entre variations selon le sexe pour un même caractère (*figure*).

Les coefficients de corrélation *r* entre coefficients de variation sont donnés ci-dessous, accompagnés des valeurs de la corrélation transformée (*z* de Fisher), et des résultats du test de signification.

Liaison.	c. v. coque soyeuse ♂ et c. v. coque soyeuse ♀.	c. v. chrysalide ♂ et c. v. chrysalide ♀.
r....................	0,928	0,621
z....................	1,644	0,727

Très significativement différent



Liaison entre coefficients de variation ♂ et ♀
pour deux caractères quantitatifs :
poids de la coque soyeuse et poids de la chrysalide chez *Bombyx mori*.

Le coefficient de corrélation entre les coefficients de variation des deux sexes est très élevé en ce qui concerne le caractère poids de la coque soyeuse alors qu'il l'est beaucoup moins en ce qui concerne le poids de la chrysalide.

Interprétation. — La corrélation étroite entre coefficients de variation des deux sexes pour le poids de la coque indique que l'ensemble des causes de variations (facteurs du milieu et facteurs génétiques) a des effets analogues dans les deux sexes, et qu'en particulier les facteurs génétiques intervenant directement dans le déterminisme du poids de la coque sont pour la plus grande part autosomiques. Si certains gènes liés au sexe jouent un rôle d'après Tanaka [2], ils ne le feraient que dans la mesure où ils contrôleraient (d'ailleurs partiellement) les phénomènes généraux de la croissance.

La liaison beaucoup plus lâche entre coefficients de variation des deux sexes pour le poids de la chrysalide ne peut être interprétée de façon simple, sans une étude complémentaire de l'influence des facteurs du milieu.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) Les mesures ont été effectuées à la Station de Recherches séricicoles d'Alès (I.N.R.A.) au cours d'un travail de sélection.

(2) *Genetics of Silkworm, in Advances in Genetics*, 5, 1953, p. 239-317.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

GÉNÉTIQUE. — *Contribution à l'étude d'un gène nouveau,* ligia, *de l'Isopode terrestre* Porcellio dilatatus (*Brandt*). Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Louis Fage.

Verhœff [1] a décrit sous le nom de *Porcellio lævis diaboli* une ♀ blanche parsemée dorsalement de nombreuses petites taches pigmentaires. Vandel [2] signale l'existence de nombreux individus de ce type dans les populations toulousaines de la même espèce et assimile cette disposition pigmentaire à ce qu'il a appelé [3] le « type *Ligia* » chez *Chætophiloscia elongata, Ch. sicula* et *Metoponorthus pruinosus,* du fait que les chromatophores restent distincts et séparés les uns des autres, comme chez les Oniscoïdes primitifs et halophiles (en particulier *Ligia* et *Tylos*).

L'examen d'un grand nombre d'individus albins de *Porcellio lævis* le conduit à considérer ce type, non comme une mutation, mais comme une variation fluctuante, car tous les intermédiaires sont possibles entre les types albins et pigmentés. Il en est de même pour *Metoponorthus pruinosus.*

J'ai trouvé, en étudiant la F_2 des croisements réalisés à partir d'individus récoltés à Quiberon, à Corbeil et enfin à Poitiers, un certain nombre d'individus répondant parfaitement au qualificatif *ligia* créé par Vandel.

Chez les jeunes individus des deux sexes, de la naissance à la taille de 7-8 mm, les chromatophores, au lieu de constituer un fin réseau serré comme chez les individus normaux, sont entièrement distincts sur la face tergale des pleurépimères, qui apparaît mouchetée de délicates étoiles. Les chromorhizes sont beaucoup plus nettes que chez les individus normaux parce qu'elles sont plus larges et plus colorées et qu'elles apparaissent sur fond blanc. Les chromatophores sont plus ou moins nombreux et il serait possible, en opérant sur des jeunes de la même taille, de comparer leur concentration par unité de surface. Il n'en est pas moins vrai que tous les individus quelle que soit cette concentration, sont parfaitement distincts de la forme sauvage.

La densité des chromatophores s'accroît peu à peu avec l'âge et l'on ne distingue plus par transparence chez les grands exemplaires ($T > 1$ cm) qu'une moucheture serrée sur la face dorsale des pleurépimères qui apparaît cependant toujours plus claire que chez la forme sauvage.

Par contre, sur la face sternale, la distinction reste facile entre les deux types : les péreiopodes de la forme sauvage offrent un fin réseau serré de chromorhizes, particulièrement dense sur le propodite, le carpopodite, le méropodite et le basipodite. Les péreiopodes des individus *ligia* ne présentent que des chromatophores distincts. Le test le plus sûr est constitué par la face sternale des basipodites, des uropodes : de coloration

uniforme chez les individus sauvages, elle est constellée de chromatophores accentués et toujours indépendants chez les individus *ligia*, quelle que soit leur taille.

Ainsi, malgré l'existence d'une fluctuation résultant de deux phénomènes distincts : variation individuelle chez les individus de même taille et évolution générale de la pigmentation avec l'âge, l'examen morphologique semble affirmer le caractère discontinu de cette variation pigmentaire.

Pour démontrer cette hypothèse, j'ai effectué plusieurs séries de croisements.

1. *Croisement* ligia *purs*. — Cinq croisements d'individus *ligia* ont été effectués dans la souche de Quiberon et quatre dans la souche de Poitiers. Ils ont donné naissance à 147 pulli (72 ♂, 75 ♀) tous de phénotype *ligia*.

2. *Croisement entre hybrides*. — Les hybrides obtenus dans le croisement *ligia* × forme sauvage sont reconnaissables à la naissance : les chromatophores sont plus nets que chez la forme sauvage, mais sont, néanmoins, anastomosés en un réseau à mailles plus ou moins larges.

Ce phénotype hybride évolue avec l'âge et ne se distingue que très faiblement du phénotype sauvage chez les individus adultes.

Un total de 10 croisements effectués entre individus hybrides provenant des trois souches a donné naissance à 349 individus comprenant 91 *ligia* (37 ♂, 54 ♀) contre 258 (136 ♂, 122 ♀) où les hybrides n'ont pas été distingués des normaux. Ces nombres sont très voisins des nombres théoriques (87 et 262).

3. *Croisement en retour*. — Sept croisements effectués dans les trois souches entre individus *ligia* et hybrides ont donné naissance à 170 pulli qui se répartissent en 79 *ligia* (38 ♂, 41 ♀) et 91 hybrides (46 ♂, 45 ♀).

Les résultats des croisements permettent donc de considérer le phénotype *ligia* comme dépendant d'un gène autosomique l, semi-dominant au moins chez les jeunes individus, sur son allèle sauvage l^+, dont dépend la pigmentation normale du corps.

Il est probable que l'action précoce du gène *ligia* sur la structure et le nombre des chromatophores peut être plus ou moins accentuée par un certain nombre de gènes modificateurs, comme en témoigne la variabilité de la concentration des chromatophores chez les individus de même taille.

Cette étude porte à six le nombre de gènes autosomiques connus chez *Porcellio dilatatus* (4), agissant tous sur la pigmentation. Les populations de cette espèce offrent un cryptopolymorphisme avec une fréquence probablement élevée du gène *ligia*.

(1) *Zool. Jahrb. Abt. System. Oekol. Geogr.*, 72, 1939, p. 203-224.
(2) *Bull. biol. France-Belgique*, 79, 1945, p. 168-216.
(3) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 231.
(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 249, 349 et 1669.

BIOCHIMIE. — *Variations du tréhalose au cours de l'embryogénèse chez* Bombyx mori *et de la métamorphose chez* Calliphora erythrocephala. Note (*) de Mlle **Janine Dutrieu**, présentée par M. Louis Fage.

Le tréhalose, d'abord connu chez les végétaux, a été retrouvé chez les Insectes par Wyatt et Kalf en 1956. Des travaux récents ont montré qu'il était le principal glucide de l'hémolymphe et paraissait avoir un rôle important dans le métabolisme de l'adulte et de la nymphe. On a retrouvé ce sucre en quantité notable chez les Nématodes parasites et leurs œufs enkystés. J'ai montré récemment que le tréhalose était la principale réserve vitelline de l'œuf durable d'*Artemia salina* ([5]), ([6]), utilisé au moment de l'éclosion du nauplius. L'intérêt de ce glucide pour l'étude du métabolisme ne se limite donc ni à un groupe animal, ni à une période biologique.

M'inspirant de travaux très récents obtenus sur divers Insectes, j'ai suivi les variations du tréhalose d'une part au cours du développement embryonnaire (chez *Bombyx*), d'autre part au cours de la métamorphose (chez *Calliphora*).

Technique. — J'ai utilisé la méthode de dosage colorimétrique à l'anthrone de Roe, modifiée par Duchateau et Florkin ([4]) :

1° Le matériel est d'abord broyé dans au moins dix fois son volume d'alcool à 70°, puis maintenu 15 mn au bain-marie à 75° C.

2° On centrifuge et l'on recueille le surnageant : le tréhalose avec d'autres sucres est passé en solution.

3° On évapore le surnageant et on le reprend avec 10 ml d'alcool à 70° pendant 10 mn à froid; tout le tréhalose est dissous.

4° On centrifuge de nouveau et récupère le surnageant; après évaporation du solvant, on soumet le résidu à une hydrolyse sulfurique de 10 mn : dans ces conditions, le glucose-phosphate et le saccharose éventuellement présents sont hydrolysés tandis que le tréhalose reste intact.

5° On procède à la destruction alcaline des sucres réducteurs libérés par l'hydrolyse précédente, tout en respectant toujours le tréhalose.

6° Le tréhalose étant le seul sucre restant, on procède à son dosage colorimétrique.

Bombyx. — Chez l'œuf à développement direct de variétés bivoltines et tétravoltines (Awoijku, Icot et Nistari), le taux de tréhalose est d'abord très faible : 1,5 ‰ du poids sec. Il s'élève ensuite régulièrement pendant 7 à 8 jours, atteignant son maximum (15 ‰) au moment du virage (2 à 3 jours avant l'éclosion), puis baisse à nouveau, et le tréhalose finit par disparaître chez la chenille après l'éclosion. L'accroissement observé pendant les 7-8 premiers jours de développement embryonnaire est bien une augmentation *absolue* de la quantité de tréhalose, des œufs témoins n'ayant pas présenté de baisse appréciable du poids total et de la teneur en eau pendant cette période. *En résumé*, chez les œufs à développement

direct, le tréhalose, synthétisé régulièrement pendant les 3/4 du développement embryonnaire, semble être métabolisé ensuite au moment de l'éclosion.

Chez les œufs présentant une diapause (estivale et hivernale), le taux de tréhalose est également très faible au moment de la ponte (1,5 ‰ du poids sec), mais il ne change pas au moment du virage, qui se place 2 à 3 jours plus tard et n'a pas la même signification que chez les œufs à développement direct.

Bien que présent en très petite quantité (100 fois moins que dans les œufs durables d'*Artemia* que j'ai étudiés précédemment), le tréhalose présente dans l'embryogenèse de *Bombyx mori* des variations *systématiques* (tout au moins chez les bivoltins et tétravoltins) qui nous amènent à regarder ce glucide comme un métabolite régulièrement synthétisé, puis utilisé.

Calliphora. — Ni les œufs, ni les larves de cette mouche ne contiennent de tréhalose. Ce glucide ne commence à apparaître qu'au moment où les larves vont s'immobiliser (0,5 ‰ du poids frais), atteint 1,5 ‰ à la pupaison, passe par un maximum (3,5 à 4 ‰) entre le 5e et le 8e jour de la nymphose, puis retombe à 2,5-3 ‰ à l'approche de l'éclosion. Il remonte ensuite légèrement chez l'imago (4 ‰). Comme pour l'œuf de *Bombyx*, il s'agit bien d'un accroissement *absolu* du tréhalose pendant la nymphose car la nymphe ne perd pas plus de 18 % de son poids alors que le poids de tréhalose a presque triplé.

Cette synthèse de tréhalose paraît correspondre, au début de la nymphose, à une diminution considérable de la consommation d'oxygène. En revanche, à l'approche de l'éclosion, le taux de tréhalose diminue légèrement quand la consommation d'oxygène augmente de nouveau.

Mes résultats peuvent être comparés avec ceux de Mochnacka et Petryszyn (7) sur le Sphynx de l'Euphorbe, *Celerio euphorbiæ*. La chenille de ce Lépidoptère ne renferme pas de tréhalose, pas plus que l'asticot de *Calliphora*. Ce sucre apparaît non seulement dans l'hémolymphe mais aussi, en grande quantité, dans les tissus, pendant la diapause nymphale. Mais après la nymphose, il est complètement utilisé par l'imago, alors qu'il persiste en quantité notable chez l'imago de *Calliphora*.

Quelle est la signification de ce tréhalose nymphal ? Il est probable qu'il représente un stade d'équilibre temporaire entre une synthèse à partir du glucose ou du glycogène et une utilisation énergétique, comme le suggèrent Duchateau et Florkin à propos du tréhalose sanguin des Insectes.

Où se forme-t-il ? Selon Candy, Kilby (1), (2) et Clements (3), ce serait dans le corps adipeux, tout au moins chez le criquet *Schistocerca gregaria*. Nous nous proposons d'étendre ce résultat à d'autres Insectes, et, à l'aide de composés qui accroissent la synthèse du tréhalose (uridine-diphosphoglucose et adénosine-triphosphate) d'essayer de préciser le rôle métabolique du tréhalose.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) *Nature*, G. B., 183, 1959, p. 1594-1595.
(2) *Biochem. J.*, G. B., 74, n° 2, 1960, 19 pages.
(3) *J. of Exp. Biol.*, 36, n° 4, 1959, p. 665-675.
(4) *Arch. Inter. Physiol. Bioch.*, 67, n° 2, 1959, p. 306-314.
(5) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1038.
(6) *Arch. Zool. exp. et gen.*, 99, n° 1, 1960, p. 1-133.
(7) *Acta Biochem. Polon.*, 6, n° 3, 1959, p. 307-493.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la présure sur la caséine. Étude de la caséine précipitable par le calcium.* Note (*) de MM. **Jean Garnier** et **René Chevalier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Avant toute coagulation, il est possible de suivre par centrifugation une aggrégation progressive de la caséine au cours de l'action de la présure. Ce phénomène a un coefficient de température élevé, environ 12, et dans nos conditions d'expérience, il suit les lois d'une réaction d'ordre 0 à 0° C et d'ordre 1 pour les températures égales ou supérieures à 10° C. La quantité de caséine susceptible de s'aggréger ainsi est sensiblement proportionnelle au degré de protéolyse jusqu'à environ 70 % de la protéolyse primaire.

L'activité de la présure sur la caséine se marque par une protéolyse limitée et caractéristique ([1]) de la caséine. Pour des températures d'emprésurage au voisinage de 30° C, la coagulation du lait ou d'une solution de caséinate de calcium survient vers la fin de la phase primaire de cette activité protéolytique. Mais si la température d'emprésurage est abaissée au-dessous de 30° C, la fin de la protéolyse primaire et la coagulation ne coïncident plus : le temps nécessaire à la coagulation augmente beaucoup plus vite que celui nécessaire à l'accomplissement de la protéolyse primaire. Par exemple, à 0° C, si la dose de présure utilisée est telle que la protéolyse primaire soit terminée en 3 h, le temps de coagulation est d'environ 110 h.

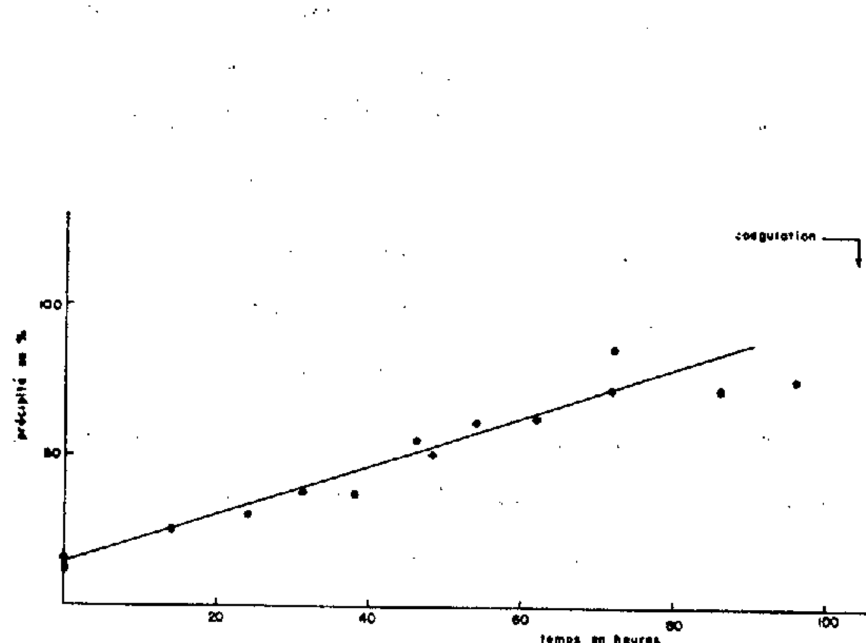
Dans une première série d'essais, nous avons mis à profit cette augmentation considérable du temps de coagulation aux basses températures pour étudier l'aggrégation progressive de la caséine jusqu'à la coagulation. Certains travaux ([2]), ([3]) ont signalé un tel phénomène d'aggrégation sans en faire l'étude détaillée.

Des parties aliquotes de lait écrémé cru sont emprésurées à intervalles réguliers puis centrifugées en même temps à la température d'emprésurage pendant 10 mn à 25 000 g. Le surnageant est rejeté, le précipité pesé, séché à 80° C sous vide et pesé à nouveau. Le poids sec ainsi obtenu est corrigé de manière à obtenir le poids correspondant à la caséine précipitée, en déduisant de ce poids sec celui des produits dissous dans le lactosérum qui imprègne le précipité.

A 0° C, nous avons observé une augmentation sensiblement linéaire de la caséine précipitée en fonction du temps (*fig.* 1), ce qui correspond à une réaction d'ordre 0.

Pour des températures supérieures à 0° C, en particulier à 10 et à 20° C, les résultats sont compatibles avec une réaction d'ordre 1 (*fig.* 2). Le coefficient de température, calculé entre 10 et 20° C, est d'environ 12. Cela marque bien la grande influence de la température sur le phénomène d'aggrégation.

Les expériences ainsi faites à basse température indiquent que le processus d'aggrégation se poursuit après la fin de l'activité protéolytique



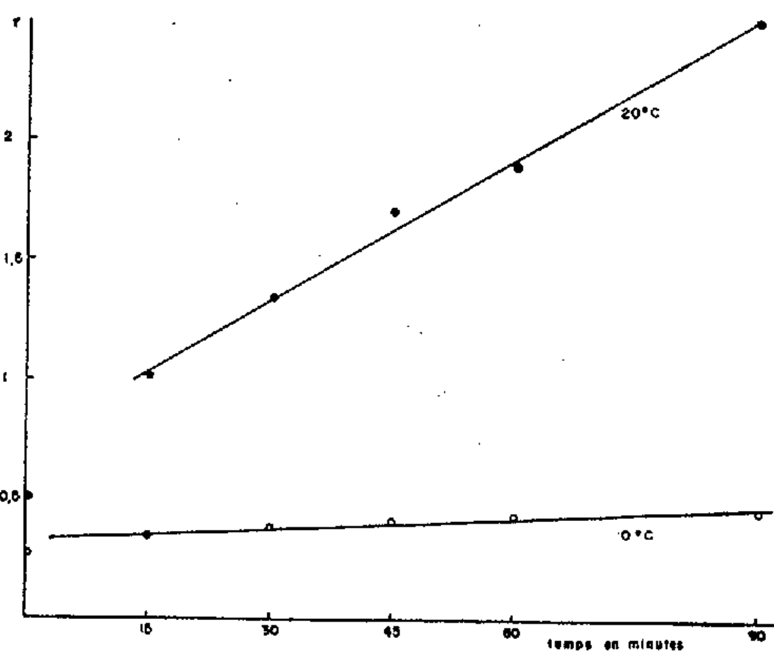
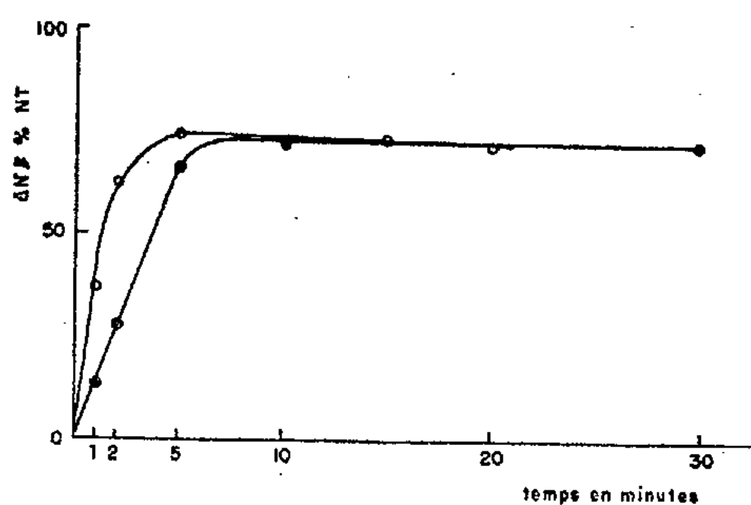


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Augmentation du poids de précipité d'un lait emprésuré en fonction du temps. Température, 0° C.
Présure en poudre : 0,7 mg/10 ml, coagulation en 12 mn à 40° C.

Fig. 2. — Représentation de la courbe $Y = 2,3 \log_{10} a/(a - x)$ en fonction du temps d'emprésurage pour les températures de 10 et 20° C.
a, poids maximal de précipité après coagulation; x, poids de précipité à l'instant t.
Présure en poudre : 0,4 mg/10 ml, coagulation en 1 h 20 mn à 20° C.



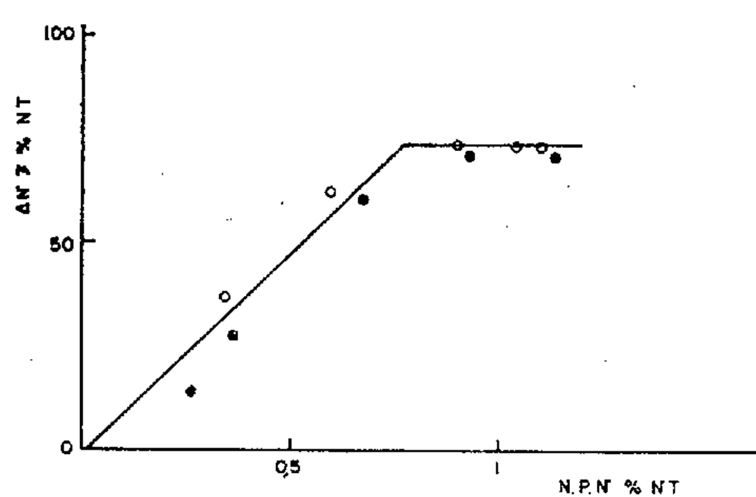


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Augmentation de l'azote précipité par le calcium au cours de l'emprésurage.
Solution de caséinate de soude : 2,7 %.
Présure cristallisée :
● 1,6 μg présure/ml (0,08 U. P./ml); ○ 3,3 μg présure/ml (0,16 U. P./ml).
Température : 30° C; pH 6,9.

Fig. 4. — Relation entre l'augmentation de l'azote non protéique soluble dans l'acide trichloracétique à 12 % (NPN) et l'accroissement de l'azote précipité par le calcium au cours de l'action de la présure (Δ N ↓).
Solution de caséinate de soude : 2,7 %.
Présure cristallisée :
● 1,6 μg présure/ml (0,08 U. P./ml); ○ 3,3 μg présure/ml (0,16 U. P./ml).
Température : 30° C; pH 6,9.

de la présure. Cela suggère que cette aggrégation est indépendante de la présence de l'enzyme une fois certaines conditions réalisées, en particulier lorsque la protéolyse est terminée. On peut même aller plus loin et supposer que, si la protéolyse n'est pas complètement terminée, il y a déjà cependant

une aggrégation, correspondant au pourcentage de substrat déjà hydrolysé. Nous avons pu vérifier cette hypothèse en utilisant une solution de caséinate de soude préparée selon la méthode de von Hippel et Waugh [4]. Après un certain temps d'emprésurage à 30° C, la solution est chauffée 10 s à 80° C pour détruire l'enzyme. Une solution concentrée de Cl_2Ca est alors ajoutée à la solution jusqu'à la concentration 0,03 M à 30° C. La solution est centrifugée 15 mn à 700 g à la température du laboratoire. L'azote du surnageant est déterminé par microkjeldahl, l'azote du précipité en est déduit par différence et exprimé en pour-cent de l'azote total (*fig.* 3). D'autre part, des mesures de l'azote non protéique ont été effectuées dans le filtrat trichloracétique 12 % par microkjeldahl et comparées avec l'azote précipité par le calcium (*fig.* 4). La corrélation entre les deux mesures est assez bonne, sauf peut-être au début et surtout à la fin de la protéolyse. Cela signifierait qu'une partie de la protéolyse, environ 30 %, n'est pas nécessaire au processus d'aggrégation tel qu'il est mis ici en évidence par centrifugation. Toutefois il n'en est pas nécessairement de même pour la coagulation observée dans les conditions habituelles, donc sur le lait maintenu au repos, et non soumis à la centrifugation.

(*) Séance du 10 octobre 1960.

(1) C. Alais, G. Mocquot, H. Nitschmann et P. Zahler, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1955.
(2) A. G. Smith et H. C. Bradley, *Science*, 82, 1935, p. 467.
(3) I. S. Verma et C. W. Gehrke, *XVe Congr. Intern. Laiterie*, Londres, 2, 1959, p. 648.
(4) P. H. von Hippel et D. F. Waugh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4311.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et étude de la structure de deux peptides mis en évidence chez* Boletus edulis *Fr. ex Bull.* Note (*) de

Mme **Jane-Marie Touze-Soulet** et M. **Charles Montant**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Deux substances retenues sur résines à échange de cations d'un extrait hydroalcoolique de *Boletus edulis* Fr. ex Bull. ont été isolées par électrophorèse préparative sur poudre de cellulose et chromatographie. Les méthodes d'approche de la structure des peptides conduisent à proposer les formules : glutamyl-méthionine sulfone et glutamyl-méthionine.

Boletus edulis Fr. ex Bull. se distingue des espèces voisines ([1]) par la présence dans l'extrait hydroalcoolique de son carpophore de quatre substances retenues sur résines (type Permutite 50), ninhydrine-positives, inconnues : deux d'entre elles ont été isolées et identifiées ([2]).

1. *Mise en évidence.* — *a.* En chromatographie sur papier (*fig.* 1) ces deux substances A et B ont les R_f suivants :

	Butanol/Acide acétique/eau.	Phénol/NH_4OH.
A	0,19	0,55
B	0,27	0,57

b. En électrophorèse sur papier (*fig.* 2) (technique de Biserte et coll.) ([3]) elles migrent entre l'acide aspartique et l'acide glutamique.

c. En électrochromatographie (technique de Biserte et coll.) ([4]) elles occupent dans la zone acide les positions indiquées sur la figure 3.

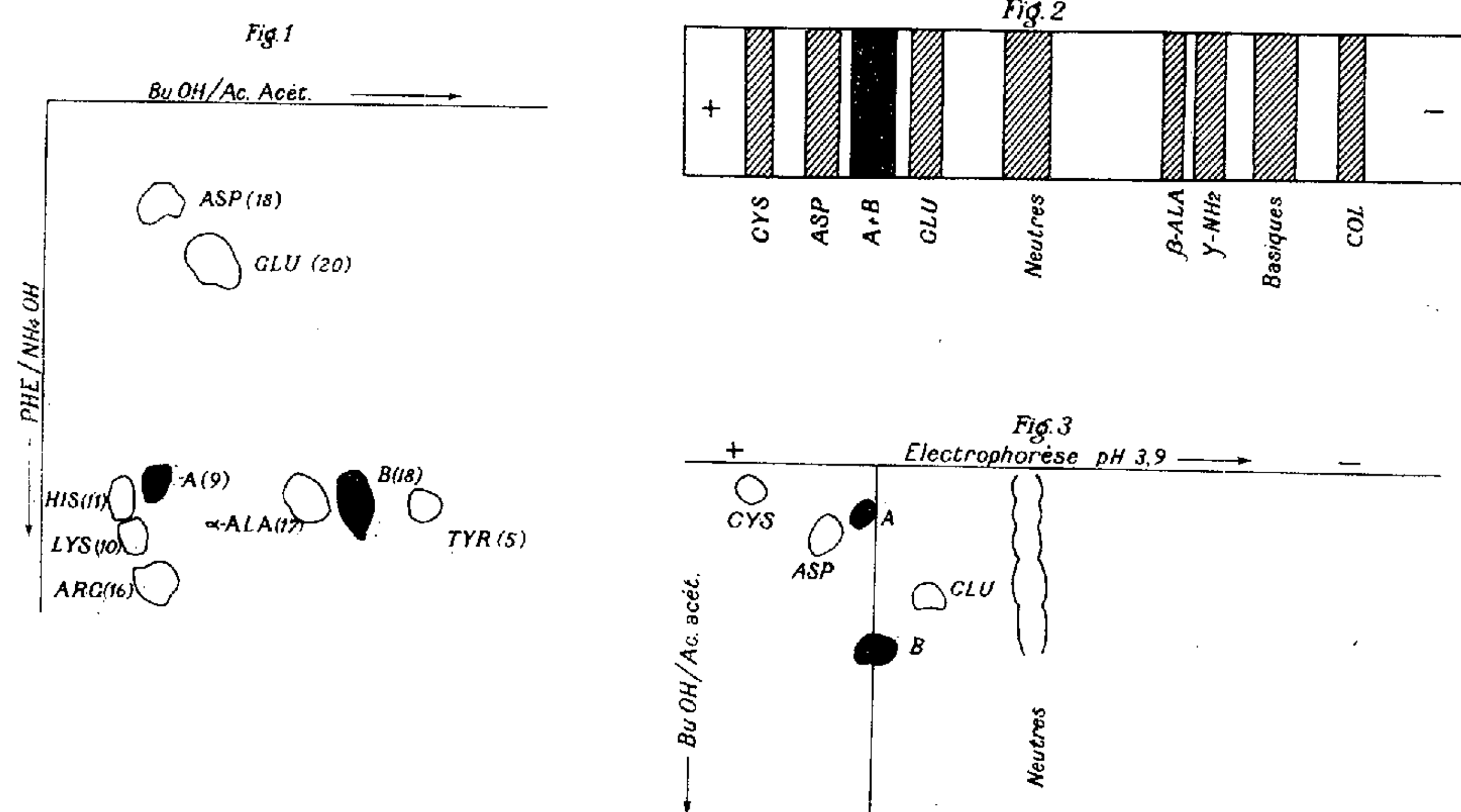


Fig. 1. — Chromatogramme bidimensionnel indiquant les positions de A et de B. Les nombres entre parenthèses donnent les proportions relatives de chacun des corps.

Fig. 2. — Électrophorégramme.

Fig. 3. — Position de A et de B sur un électrochromatogramme.

d. Elles ne donnent aucune réaction avec le nitroprussiate de sodium avant et après traitement au CNNa, ce qui exclut la possibilité d'une confusion avec le glutathion [5], [6]. Elles réagissent à l'iodoplatinate et sont colorables par le réactif de Rydon [7] et disparaissent après hydrolyse totale acide (ClH 5,6 N; 110° C; 24 h), ce qui est en faveur, d'une part de la présence d'une substance soufrée et, d'autre part, d'une structure peptidique.

2. *Isolement et purification.* — Deux procédés ont été couplés :

a. Électrophorèse préparative sur poudre de cellulose suivant la méthode originale décrite [8] qui permet de séparer des acides aminés libres, l'ensemble formé par les substances A et B.

b. Chromatographie unidimensionnelle sur papier Arches 304 dans le solvant butanol/acide acétique/eau (4 : 1 : 5). La différence de R_f conduit à séparer facilement A et B et à les récupérer par élution [9].

3. *Structure.* — *a.* L'hydrolyse totale acide révèle la présence des acides aminés dans les proportions suivantes :

A.		B.	
Acide glutamique......	++++	Acide glutamique........	++++
Méthionine sulfone	++++	Méthionine	+
		Méthionine sulfoxyde.....	+++

Le méthionine-sulfoxyde provient, comme l'ont signalé Pikkarainen et coll. [10] et comme nous l'avons vérifié nous-mêmes, d'une oxydation partielle de la méthionine au cours de l'hydrolyse et du passage sur résines.

b. Après traitement par l'acide performique [11] la position et l'importance de la tache A ne sont pas modifiées; la tache B disparaît tandis que l'intensité de A augmente nettement. L'action de l'acide performique transforme donc B en A : A serait une forme oxydée de B [12].

c. Détermination du groupement NH_2 terminal : la dinitrophénylation des deux produits isolés a été conduite suivant la méthode préconisée par Sanger et coll. [13] et Hausmann et coll. [14] pour les peptides. Après hydrolyse, les dérivés sont chromatographiés dans le système de solvants « toluène » et « phosphate » [15]. Dans les deux cas, un seul et même dérivé est identifié à l'acide DNP-glutamique.

Ces résultats analytiques conduisent à admettre un enchaînement peptidique [16] du type :

pour A : GLU-MET.SO_2;

pour B : GLU-MET.

La structure de B est à rapprocher de celle d'un peptide, γ-glutamyl-S-méthylcystéine, isolé du haricot par Zacharius et coll. [17] et Rinderknecht et coll. [18]. En effet, la méthylcystéine n'est que l'homologue inférieur de la méthionine ou méthylhomocystéine. Par une série d'analyses comparatives effectuées sur les deux peptides isolés par nos soins du haricot et

du cèpe, nous avons vérifié que la méthionine était effectivement le deuxième terme de l'enchaînement peptidique présent chez le Bolet.

En conclusion, nous avons trouvé chez un Cryptogame inférieur un nouveau composé renfermant un acide aminé dicarboxylique et un acide aminé soufré : la présence dans le règne végétal et animal de substances de ce type laisse supposer qu'il existe un métabolisme particulier méritant de retenir l'attention.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) J. M. TOUZE-SOULET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 208.

(2) Le Professeur Biserte nous a donné ses conseils.

(3) G. BISERTE, P. BOULANGER et P. PAYSANT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 2067.

(4) G. BISERTE, TH. PLAQUET-SCHOONAERT, P. BOULANGER et P. PAYSANT, *J. Chromat.*, 3, 1960, p. 25.

(5) G. BRUCKMANN et E. WERTHEIMER, *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 241.

(6) E. E. CONN et B. VENNESLAND, *J. Biol. Chem.*, 192, 1951, p. 17.

(7) H. N. RYDON et P. W. G. SMITH, *Nature*, 169, 1952, p. 922.

(8) CH. MONTANT et J. M. TOUZE-SOULET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 161.

(9) Après chaque manipulation on vérifie la bonne marche de l'isolement. De plus, pour éliminer les sources d'erreur introduites par les substances ninhydrine-positives normalement présentes dans la poudre de cellulose et le papier, on compare à chaque étape les chromatogrammes ou les électrophorégrammes avec des « blancs ».

(10) J. PIKKARAINEN et F. KULONEN, *Ann. Med. Exper. Biol. Fenn.*, 37, nº 4, 1959, p. 382.

(11) G. TOENNIES et P. R. HOMILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 3054.

(12) La question de savoir si A ne serait pas un artéfact sera discutée ailleurs.

(13) F. SANGER et E. O. P. THOMPSON, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 353.

(14) W. HAUSMANN, J. R. WEISIGER et L. C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1955, *p.* 723.

(15) G. BISERTE, J. W. HOLLEMAN, J. HOLLEMAN-DEHOVE et J. SAUTIÈRE, *J. Chromat.*, 2, 1959, p. 225.

(16) Des recherches en cours permettront de préciser s'il s'agit d'une part d'acide glutamique ou de glutamine et, d'autre part, d'un enchaînement α ou γ-peptidique.

(17) R. M. ZACHARIUS, C. J. MORRIS et J. F. THOMPSON, *Arch. Biochem. Biophys.*, 73, 1957, p. 281.

(18) H. RINDERKNECHT, D. THOMAS et S. ASHIN, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et identification d'anthocyanosides des enveloppes d'orge.* Note (*) de MM. **Maurice Metche** et **Edmond Urion**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Nous avons procédé à l'isolement de plusieurs anthocyanosides des écorces d'orge et avons identifié l'un d'entre eux qui semble être un cyanidol arabinoside.

Il y a une trentaine d'années déjà, divers auteurs dont Lewicki [1] et Chaze [2], ont signalé la présence de composés oxyflavoniques en association avec des protéines dans les graines de diverses céréales, et leur localisation dans les cellules à aleurone de l'assise protéique et dans les enveloppes.

Ils leur avaient reconnu les caractères des anthocyannes sans procéder à l'isolement.

Nous avons tenté d'isoler et d'identifier de tels pigments à partir d'une orge du Moyen-Orient, dite orge *Violette de Guimalaye*, dont les épis et les balles sont fortement colorés en violet noir et qui, de ce fait, avait toute chance de représenter une source particulièrement abondante.

L'extraction fait appel à des techniques chromatographiques, analogues à celles qu'a appliquées P. Ribereau-Gayon au cas du raisin [3].

Après avoir essayé d'opérer sur des grains entiers, ce qui nous fournissait des liqueurs contenant des éléments extraits de l'amande, difficiles à fractionner, nous avons procédé à une usure des grains par frottement contre une meule émeri, dans un cône à blanchir, pour en retirer, outre de l'orge perlée, une poussière fine d'écorces, riche en anthocyanosides et très appauvrie en constituants de l'amande.

Cette poudre subit à froid plusieurs macérations successives de 24 h dans le mélange homogène V/V, butanol, — 30; acide acétique, — 5; HCl 1 N, — 10 [4]. L'extrait sec est concentré jusqu'au cinquième, sous vide, sans dépasser 45-50° C, puis lavé à l'éther par décantation, et centrifugé.

La liqueur limpide, renfermant les pigments anthocyaniques et oxyflavoniques, en même temps que des acides phénols, reste souillée de protéines ou de produits de dégradation. Étalée en bandes sur papier d'Arches 304, puis séchée, elle est chromatographiée dans le solvant de Nordström [4] et donne plusieurs zones étalées. Certaines de ces zones sont colorées en rose et représentent des anthocyannes, et éventuellement des composés anthocyannes-protéines; d'autres restent incolores et se révèlent en lumière ultraviolette et sous vapeur d'ammoniac, soit en jaune verdâtre, soit en bleu violet; elles correspondent respectivement à des dérivés oxyflavoniques et à des acides phénols.

Sur chaque chromatogramme, nous séparons la zone la moins mobile parmi les plus foncées, elle fait l'objet de la présente étude. Les bandes provenant d'une dizaine de chromatogrammes sont broyées dans un homogénéiseur avec de l'eau et de l'alcool amylique, le pigment se concentrant dans l'alcool amylique.

La solution amylique est desséchée sous vide à 40-50° C au plus, le résidu solide est repris avec le minimum de méthanol chlorhydrique à 0,5 %, puis additionné d'éther anhydre, qui provoque la séparation du pigment sous une forme cristalline, en dendrites.

On contrôle la pureté par une nouvelle chromatographie sur papier dans l'acide acétique aqueux à 10 %, suivie d'un traitement au mélange alcool amylique et eau, pour repasser au pigment cristallisé.

La structure découle des essais suivants :

Une hydrolyse d'une demi-heure à douce ébullition avec de l'acide chlorhydrique (10 ml HCl 2N + 1 ml HCl conc.) en présence de 2 ml d'alcool amylique, fait passer l'aglycone dans la phase amylique et le sucre dans la phase aqueuse. La liqueur amylique concentrée est chromatographiée sur papier dans le solvant de Forestal V/V, eau, — 10; acide acétique, — 30; acide chlorhydrique conc., — 3, et donne une tache rose de même R_f, que du cyanidol « Fluka »; la présence de *cyanidol* est certaine.

La nature du sucre se détecte sur la phase aqueuse, soumise à chromatographie comparée. Il s'identifie avec l'*arabinose* dont il a même R_f (éluant V/V, acétate d'éthyle, — 3; pyridine, — 1; eau, 3; révélation en rouge cerise clair au phtalate d'aniline).

Pour caractériser le nombre des molécules de sucre par molécule d'aglycone, une nouvelle chromatographie porte sur l'hydrolysat du pigment suivant la méthode d'Abe et Hayashi [5]; des prélèvements périodiques au cours de l'hydrolyse progressive donnent systématiquement lieu à deux taches colorées et deux seulement, l'une due au cyanidol, l'autre au pigment, sans apparition d'intermédiaires, ce qui permet de conclure à la structure *monoside*.

Par ailleurs, parmi les anthocyanosides naturels rencontrés jusqu'ici, on n'a pas trouvé de 5-monoglucosides, mais des 3-mono et des 3.5-diglucosides. On peut se demander si le monoside, dont nous poursuivons l'étude, a la structure 3 ou 5. D'après Robinson [7] et P. Ribereau-Gayon [3], les 5-monoglucosides, de même que les 3.5-diglucosides, en milieu faiblement acide, présentent à la lumière de Wood, une vive fluorescence rouge caractéristique, ce que ne donne pas notre monoside qui semble donc avoir la structure 3.

Ce résultat est confirmé par la rapidité de coloration au $FeCl_3$ à 1 %, différente de celle des isomères 5, d'après Karrer et Helfenstein [6].

Le pigment étudié et extrait des écorces de l'orge *Violette de Guimalaye*, est donc un *cyanidol*-3 *arabinoside*.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) S. Lewicki, *Mem. inst. Natl. polonais écon. rurale Pulawy*, 10, 1929, p. 293-336.
(2) J. Chaze, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 952.
(3) P. Ribereau-Gayon, *Thèse Doctorat Sciences physiques*, Paris, 1959.
(4) C. Nordström et T. Swain, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2764.
(5) Y. Abe et K. Hayashi, *Bot. Mag. Tokyo*, 69, 1956, p. 822.
(6) Karrer et Helfenstein, *Annual Review of Biochemistry*, 1, 1932, p. 551.
(7) R. Robinson, *Nature*, 137, 1936, p. 94.

(Faculté des Sciences de Nancy, École de Brasserie.)

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence des effets convulsivants des α-hydroxy β, β-diméthyl γ-butyrolactones (pantolactones).* Note de MM. **Philippe Benda** et **Roland Perlès**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection chez l'animal de D-pantolactone déclenche des crises convulsives immédiates pouvant durer une demi-heure. Cette propriété se retrouve pour des doses sensiblement doubles du racémique; la forme L et les acides pantoïques sont dénués de tels effets, aux doses correspondantes. L'injection préalable de la forme L atténue l'intensité des effets de la forme D. L'hydroxylamine a une action protectrice nette.

Nous avons récemment pu constater l'abaissement de la vigilance que l'administration de γ-butyrolactone (BL) provoque chez l'animal ([1]) et chez l'Homme ([2]); certains dérivés α-halogénés de la BL possèdent la même propriété hypnogène ([3]).

Nous avons cherché à étudier de manière comparative les effets de la pantolactone (PL), car sa formule chimique ne diffère de celle de la BL que par la substitution d'un hydroxyle en α et de deux méthyles en β; au reste, on connaît le rôle biologique de la PL, qui entre dans la constitution de l'acide pantothénique (AP), partie essentielle du coenzyme A.

En fait, la PL ne possède pas de propriétés hypnogènes manifestes; mais nous avons pu mettre en évidence, pour des doses relativement fortes, une action convulsivante chez le Rat, le Pigeon et le Lapin.

Depuis la découverte de la structure chimique de l'AP, confirmée par synthèse, l'activité biologique de la PL a été essentiellement étudiée comparativement à celle de l'acide pantoïque, comme facteur de croissance de micro-organismes ([4]) ou par rapport au métabolisme de l'AP ([5]) : ainsi Sarett a utilisé chez l'Homme des doses de PL de l'ordre du milligramme par kilogramme.

Nous avons employé la PL à des doses plus fortes que ces doses « vitaminiques », sous forme de solution à 20 % en poids dans le soluté isotonique de chlorure de sodium et nous avons comparé les effets de la forme racémique à ceux des formes D et L.

Action convulsivante de la DL *pantolactone.* — *Chez le Rat,* après injection intrapéritonéale de 700 à 1200 mg/kg, on note très rapidement, dans les 3 mn qui suivent l'injection, l'apparition d'une crise convulsive typique avec phases tonique et clonique. Elle s'annonce souvent par des sursauts violents de l'animal dès la fin de la première minute, avec ébauche de mouvements de recul.

Le seuil de la dose efficace est aux environs de 700 mg/kg; il suffit alors d'une stimulation discrète pour déclencher une crise qui, autrement, ne surviendrait pas spontanément. Parfois, on n'observe que des crises minimales; station debout sur le train postérieur avec mouvements alternés des pattes antérieures évoquant une pantomime de lutte; ou bien animal

s'arc-boutant de ses pattes postérieures écartées, comme cherchant à résister aux sursauts qui tendent à le projeter en arrière.

Aux doses comprises entre 1200 et 1500 mg/kg, on note le renouvellement des crises qui prennent l'allure subintrante, le rat gisant en décubitus latéral, cependant que persistent les clonies des pattes postérieures. Malgré un éventuel contexte de troubles végétatifs marqués, telle l'apparition d'une spume témoignant d'une réaction pulmonaire œdémateuse, les crises s'espacent et, après une demi-heure environ, l'animal peut sortir de sa torpeur et reprendre au bout de 1 h une certaine activité.

Il n'y a pas eu de mortalité, aux doses indiquées ci-dessus, pour une série de 20 rats.

Chez le Lapin, l'injection intraveineuse de PL à la dose de 500 mg/kg déclenche déjà quelques clonies; des crises typiques apparaissent entre 700 et 1000 mg/kg, dès la fin de l'injection.

Chez le Pigeon, la survenue de crises spectaculaires et mortelles est provoquée par l'injection intramusculaire de doses de PL, de l'ordre de 1200 mg/kg; les premières manifestations sont à type de clonies oculo-palpébrales.

Action comparée des formes D (—) *et* L (+). — La constatation d'effets convulsivants dus au racémique nous a conduits à chercher s'ils appartenaient en propre à l'un des énantiomorphes.

En fait, *la forme* D *est seule active*; elle l'est à des doses environ deux fois inférieures à celles de la forme DL : le seuil d'apparition de la crise est de 350 mg/kg chez le Rat et celui des crises subintrantes est aux environs de 550 mg/kg. Pour une série de 20 animaux, la mortalité fut de 25 %.

Aux mêmes doses, la forme L est dénuée de tout pouvoir convulsivant; le comportement du Rat demeure normal. A des doses 3 à 7 fois supérieures à la dose minimale efficace de la forme D, un ralentissement ou arrêt de l'activité d'assez brève durée peut se manifester, sans autre signe de toxicité.

Étude de l'ion pantoate. — L'hydrolyse alcaline de la PL conduit aux formes D et L de l'acide pantoïque, injectées sous forme de sel de sodium. Ces pentoates paraissent dénués d'action convulsivante aux doses correspondantes à celle de la PL, compte tenu du rapport des poids moléculaires, et même à des doses deux fois et demie supérieures.

Étude de quelques antagonistes. — Nous ne ferons ici que citer quelques drogues provoquant une modification des convulsions pantolactoniques : l'injection préalable de *phénobarbital*, une demi-heure avant l'injection de PL, prévient le déclenchement de la crise habituellement provoquée par 1200 mg/kg de racémique.

On notera surtout que l'injection préventive de la *forme* L réduit de façon nette l'intensité des effets dus à l'injection de la forme D; une autre preuve indirecte serait fournie par l'absence de mortalité chez les rats

injectés avec le racémique (contenant les formes D et L) par rapport au pourcentage de léthalité noté après injection de la forme D seule.

Enfin, l'injection préalable d'*hydroxylamine*, aux doses de 30 à 40 mg/kg, antagonise les convulsions dues à la PL.

Discussion. — Aux doses employées, la PL, sous sa forme D, manifeste des propriétés convulsivantes; on ne saurait d'ailleurs opposer de manière radicale cette action à l'abaissement de la vigilance provoqué par la γ-butyrolactone, car les effets de cette dernière sont complexes : nous avons insisté, à propos de son étude électroencéphalographique chez l'Homme, sur le fait que l'apparition du sommeil dû à la BL s'accompagne aussi d'un abaissement du seuil convulsif [2].

Quoi qu'il en soit, les propriétés de la forme D font défaut à la forme L de la PL; cette forme L paraît même protéger l'animal contre les effets de la forme D, par un mécanisme qui pourrait être de nature compétitive au niveau des récepteurs cérébraux.

Peut-on alors envisager des fluctuations dans le taux de l'acide γ-aminobutyrique (GABA) : soit directes, dans la mesure où l'addition d'acide pantoïque au GABA peut fournir de l'acide homopanthothénique [6]; soit indirectes, par le jeu enzymatique ? On sait en effet l'importance de la décarboxylase de l'acide glutamique et de la GABA-transaminase dans lesquelles le pyridoxal phosphate intervient comme coenzyme [6].

Même si la PL ne paraît pas être métabolisée chez l'Homme [5], ses effets décrits, à fortes doses bien supérieures aux doses « vitaminiques », pourraient justifier l'extension de cette recherche préliminaire.

(1) Ph. Benda et R. Perlès, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1312.
(2) Ph. Benda, G. Deshaies, R. Perlès, S. Deshaies-Pellier et J. Rosenberger-Debiesse, *Ann. Med. Psychol.*, 118, 2, 1960, p. 770.
(3) R. Perlès et Ph. Benda, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 10 décembre 1960.
(4) P. Stansly et M. Schlosser, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 513.
(5) H. Sarett, *J. Biol. Chem.*, 159, 1945, p. 321.
(6) C. Baxter et E. Roberts, in *Inhibition in the Nervous system and Gaba*, Oxford, Pergamon Press, 1960.

(*Laboratoire Central, Établissement National de Saint-Maurice, Seine.*)

VIROLOGIE. — *Effets cytopathogènes de l'acide désoxyribonucléique extrait d'un adénovirus.* Note de MM. **Radu Portocalá**, **Vera Boeru**, **Ion Aderca** et **Iosif Samuel**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'extraction au phénol d'un adénovirus de type 3 fournit un produit qui manifeste un effet cytopathogène intense pour les cellules amniotiques et embryonnaires humaines cultivées *in vitro*. Les recherches chimiques ont mis en évidence dans nos extraits la présence de l'acide désoxyribonucléique.

L'infectivité de l'acide ribonucléique a pu être déjà démontrée par de nombreux auteurs, pour les virus simples, nucléoprotéiques ([1]) à ([8]), et par nous-mêmes en ce qui concerne certains virus complexes, lipoprotéiques, comme par exemple le virus grippal et celui de Newcastle ([9]), ([10]).

Afin de rechercher des propriétés similaires de l'acide désoxyribonucléique (ADN) présent dans quelques virus, nous avons essayé d'isoler ce composé d'un adénovirus. Ce virus fut choisi parce qu'il renferme de l'ADN, comme unique représentant des acides nucléiques, en proportion de 40 % ([11]).

Nous mentionnons, par ailleurs, qu'un acide désoxyribonucléique a été récemment isolé par Di Mayorca ([12]) du polyoma virus.

Nos recherches furent effectuées à l'aide d'une souche d'adénovirus de type 3, entretenue par des passages successifs sur des cultures cellulaires amniotiques humaines, en présence desquelles le virus manifeste son effet cytopathogène au bout de trois jours. Ces cultures cellulaires ainsi réalisées nous ont fourni le matériel virulent nécessaire à l'extraction.

Après un séjour de trois jours à l'étuve dans des flacons Roux, lorsque l'effet cytopathogène est assez intense mais cependant incomplet, le sédiment de cellules obtenu est soumis à la congélation et à la décongélation, à trois reprises successives, dans du CO_2 solide. Les 200 ml représentant le milieu dans lequel furent réalisées les cultures, sont centrifugés (30 mn à 2 000 t/mn). On pratique une nouvelle centrifugation pour obtenir un surnageant limpide contenant le virus et qui va servir à l'extraction de l'ADN. Ce dernier est isolé selon la technique de Georghiev ([13]), modifiée par nous-mêmes, par l'introduction d'une extraction préalable à l'éther et par d'autres modifications concernant le temps. La suspension virotique délipidée, est agitée à + 2° pendant 30 mn dans un volume égal de solution saturée de phénol à pH 7,4; puis une brève centrifugation à froid (15 mn à 2 000 t/mn) permet une séparation de trois couches, dont le surnageant prélevé doit être conservé à basse température. A la couche médiane, contenant la protéine dénaturée, on ajoute une solution de 0,14 M, NaCl; on agite pendant 5 mn et l'on centrifuge à nouveau. Le surnageant est ajouté au précédent, et le phénol est éliminé par agitation avec 8 volumes d'éther acidifié, à trois reprises successives. La solution est ramenée à

un pH de 7, à l'aide d'une solution de NaOH N/10. La présence de l'ADN dans l'extrait ainsi obtenu est mise en évidence par la réaction de Dische.

L'extrait préparé selon la technique indiquée, est tout de suite ensemencé dans des tubes à cultures cellulaires amniotiques (entretenues en lignée continue), de même qu'en cultures embryonnaires humaines (obtenues par tripsinisation). Les quantités d'extrait ensemencé, sans considérer le type de la culture, ont été 0,2, 0,25 et 0,5 ml pour chaque tube. Dans ces conditions, l'effet cytopathogène manifesté par l'ADN inoculé est apparu dans un laps de temps plus grand que celui habituellement vu chez le virus complet. Ainsi, sans considérer le volume inoculé, les cellules amniotiques présentent les modifications caractéristiques (arrondissement des cellules, etc.) au bout de 6 à 8 jours, et les cellules embryonnaires de 8 à 9 jours après le moment de l'inoculation. Des recherches sérologiques et physicochimiques en cours, sont entreprises dans le but de préciser le type antigénique du nouveau virus obtenu, de même que les caractères de l'ADN isolé.

(1) A. Gierer et G. Schramm, *Nature* (Londres), 177, 1956, p. 702.
(2) J. S. Colter, H. H. Bird, A. W. Meyer et R. A. Brown, *Virology*, 4, 1957, p. 522.
(3) E. Wecker et W. Schäffer, *Z. Naturforsch.*, 12 *b*, 1957, p. 415.
(4) H. E. Alexander, G. Koch, I. M. Moutain, K. Sprunt et O. Van Damme, *Virology*, 5, 1958, p. 172.
(5) J. Huppert et F. K. Sanders, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2067.
(6) P. Y. Cheng, *Nature* (Londres), 181, 1958, p. 1800.
(7) F. Brown, R. F. Sellers et D. L. Stewart, *Nature* (Londres), 182, 1958, p. 535.
(8) J. M. Kaper et R. L. Steere, *Virology*, 7, 1959, p. 127.
(9) R. Portocalà, V. Boeru et I. Samuel, *Studii cerc. inframicrobiol.*, 10, 1959, p. 51.
(10) R. Portocalà, V. Boeru et I. Samuel, *Acta Virologica*, 3, 1959, p. 172.
(11) R. C. Valentine, *Congr. Micr. El.*, Berlin, 1958, p. 577.
(12) Di Mayorca, B. E. Eddy, S. E. Stewart, W. S. Hunter, C. Friend et A. Bendich, *Proc. of the Natl. Acad. of Sciences*, U. S. A., 45, nº 12, décembre 1959, p. 1805.
(13) G. Georghiev, *Biochimia*, 24, 1959, p. 472.

(*Institut d'Inframicrobiologie
de l'Académie de la République Populaire Roumaine.*)

A 15 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Suivant la suggestion formulée par M. **Pierre Pruvost** au nom de la Section de Géologie, l'Académie forme ainsi qu'il suit le Bureau du **Comité national français de géologie**, laissant à ce Bureau le soin de désigner les personnalités qui constitueront ce Comité :

Président d'honneur : M. **Charles Jacob**, membre de l'Académie;

Président : M. **Pierre Pruvost**, membre de l'Académie;

Conseillers : MM. le Président de la **Société géologique de France**, **Fernand Blondel**, **Jean Goguel**, Vice-Présidents;

MM. **Jean Wyart**, membre de l'Académie, **Marcel Roubault**, Correspondant, **Victor Hourcq**, **Georges Millot**;

Secrétaire général : M. **Jean Lombard**;

Secrétaire : M. **Robert Laffitte**;

Secrétaire adjoint : M. **Jean Aubouin**.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 JANVIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Georges-Albert Boutry** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Maurice de Broglie.*

L'Académie est informée des **Journées lyonnaises des plastiques**, organisées par la Société de chimie industrielle qui auront lieu du 22 au 25 février 1961.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau une Étude d'Albert Einstein intitulée : *Signification de la relativité. Compléments.* Appendice à la cinquième édition de « *The meaning of relativity* » (décembre 1954). Traduit de l'anglais par Maurice Solovine et Marie-Antoinette Tonnelat.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis de Broglie** :

Lucien Scheler. *Lavoisier et la Révolution française.* II. *Le journal de Fougeroux de Bondaroy* (avec la collaboration de W. A. Smeaton).

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Mémorial des sciences mathématiques. CXLVIII. *Les transformations intégrales à plusieurs variables et leurs applications,* par Mlle Huguette Delavault.

2° Cahiers scientifiques. XXVI. *Cours d'analyse de l'École polytechnique.* Tome II. *Représentations. Fonctions analytiques,* par Jean Favard.

3° Les grands problèmes des sciences. XI. *Recherches sur la notion de système physique,* par Mme Florence Aeschlimann.

4° International Union of geodesy and geophysics. XIIth general Assembly, Helsinki. July and August 1960. *International Association of meteorology and atmospheric physics. Report of proceedings.*

5° *G.-F. Rouelle : An eighteenth-century chemist and teacher*, by Rhoda Rappaport.

6° *A search for faint blue stars.* XXII. *The star density in high galactic latitude*, by Willem J. Luyten.

7° Commissariat à l'énergie atomique. *Étude de la fluorescence des gaz rares excités par des particules nucléaires chargées. Utilisation pour la détection des rayonnements nucléaires par scintillation*, par Mme Lydie Koch, née Miramond (Thèse, Paris).

8° *Rezolioutsii III S'ezda vsesoiouznogo astronomo-geodezitcheskogo Obchtchestva.* 6-11 aprelia 1960 g., g. Kiev (*Résolutions du 3e Congrès de la Société panunioniste astronomo-géodésique*, 6-11 avril 1960, à Kiev).

COMMISSIONS, DÉSIGNATIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Louis Leprince-Ringuet, Jean-Jacques Trillat** pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **Léon Binet, Pierre-Paul Grassé** pour la Division des sciences chimiques et naturelles; **Jacques Duclaux, Antoine Lacassagne** pour la Section des Académiciens libres, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Maurice de Broglie*.

M. **Jacques Tréfouël** est désigné à l'unanimité des suffrages pour faire partie du Conseil Loutreuil, en remplacement de M. *Maurice de Broglie*, décédé.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MINÉRALOGIE. — *Ages absolus de divers minéraux uranifères français déterminés par la méthode au plomb.* Note (*) de MM. **Marcel Roubault** et **Georges L. Durand**.

Les auteurs ont déterminé les âges de divers minéraux uranifères. Ils ont comparé les valeurs obtenues par la mesure du rapport $^{207}Pb/^{206}Pb$ à celles tirées des rapports $^{206}Pb/^{238}U$ et $^{207}Pb/^{235}U$. L'étude des discordances entre ces divers rapports (en utilisant la méthode de Wetherill) montre que les minéraux d'uranium considérés ont été formés il y a 260 ± 5 MA (permien) et remaniés il y a 70 ± 5 MA (début du tertiaire).

Les mesures d'âges communiquées dans la présente Note ont porté sur deux types d'échantillons :

1° des iodures de plomb préparés par M. Chervet au Service de Minéralogie du Commissariat à l'Énergie Atomique;

2° des minéraux uranifères (pechblendes et gummites) prélevés spécialement dans des gisements français.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse anglais « Metrovick » MS 2/SG en source à solides sur des sulfures de synthèse. Pour expliciter nos mesures sur les minéraux radioactifs, nous avons utilisé les tables de calcul d'âges par la méthode au plomb publiées par le Geological Survey des États-Unis ([1]).

Les minéraux uranifères français sont tous souillés de galène, il nous a donc fallu mettre au point une méthode de purification des échantillons ainsi qu'une méthode de correction.

Les échantillons sont broyés, tamisés, puis traités à la table à secousses de laboratoire; le produit obtenu, mélange de minéraux uranifères et de sulfure, est passé au séparateur magnétique. A la fin, le minéral est à peu près débarrassé totalement de galène; l'analyse isotopique montre, en effet, que le plomb analysé ne contient pas plus de 5 % de plomb commun. Si l'on considère qu'une pechblende contient un pourcentage moyen de 1 % de plomb, les 5 % de plomb commun contenus dans le plomb analysé au spectromètre de masse correspondront à une pollution de galène de l'ordre de $5\ \% \times 1\ \% = 5/10\,000$. Cependant, cette quantité de plomb reste suffisante pour fausser toute l'analyse et nous avons mis au point une méthode de correction qui, par un calcul simple, permet d'annuler complètement l'effet de pollution. Elle consiste à analyser au spectromètre de masse trois mélanges : galène-minéral uranifère, de teneurs différentes, provenant du même échantillon. Il suffit pour cela de prélever des parties de cet échantillon au cours de sa purification.

Les divers minéraux étudiés ont les caractéristiques suivantes :

Uranothorianite : Fort Dauphin (Madagascar); iodure de plomb préparé à partir de 100 g de minéral en cristaux cubiques propres provenant de Behara Esira.

Pechblende n° 11 : Mine de l'Écarpière (Vendée); iodure préparé à partir de 200 g de pechblende fraîche avec fluorine et quartz ne renfermant aucun produit secondaire et prélevée à la jonction du travers-banc et du filon principal.

Samirésite : Samirésy (Madagascar); iodure préparé à partir d'un lot de cristaux octaédriques de 5 à 10 mm de dimensions, très propres et dépourvus de gangue.

Pechblende : Le Poyet-en-Marsac-de-Livradois, région d'Ambert (Forez); pechblende sphérolitique très fraîche dépourvue de zeunérite, sphérolites dont la taille varie de 1 à 2 mm de diamètre; provient de fouilles situées à 2,50 m de profondeur.

Pechblende : Carrière du Limouzat (niveau —28), « Les Bois Noirs » (Forez); cette pechblende, située à proximité de la caisse filonienne riche dont le centre a été primitivement reconnu par le travers-banc —40, ne renferme dans certaines zones que de l'ianthinite et n'est associée qu'avec la pyrite et parfois un peu de chalcopyrite.

Pechblende de Margnac (Limousin); pechblende très pure, située un peu au-dessous de la zone d'altération (—55 m).

Pechblende et *gummite* du filon « Jean » du Brugeaud (Limousin); pechblende relativement pure et fraîche, associée surtout à la pyrite et à très peu de galène, et localement, à de la coracite (gummite noire).

Gummite de Rabejac; région de Lodève (Hérault); échantillon prélevé à 50 cm du niveau du sol dans une scheidage de fouille gallo-romaine pour exploitation du cuivre. Quoique la région ne soit pas particulièrement pluvieuse, les nodules de gummite associée à la pechblende et au bitume ont subi des actions supergènes certaines. La périphérie des nodules est souvent truffée de produits uranifères secondaires, tels que : billiétite, uranotile α, vandenbrandéite, masuyite. La pechblende, au centre des nodules, est associée à des sulfures de cuivre : covellite et chalcocite bleue.

Les résultats des mesures sont groupés dans le tableau suivant [2]

Référence.	Origine.	Age $\frac{207}{206}$.	Age $\frac{207}{235}$.	Age $\frac{206}{238}$.	Age chimique.
Iodure urano-thorianite...	Fort Dauphin	639 ± 65 MA	–	–	–
» pechblende n° 11..	Écarpière	265 ± 60 »	–	–	–
» samirésite........	Samirésy	915 ± 72 »	–	–	–
Pechblende............	Ambert-le-Poyet	173 ± 58 »	161 ± 5	161 ± 5	171 MA
	Bois Noirs (carrière —28 m)	237 ± 60 »	145 ± 5	141 ± 5	150 »
	Margnac	222 ± 60 »	110 ± 5	105 ± 5	110 »
	« Jean » du Brugeaud	274 ± 60 »	150 ± 5	141 ± 5	150 »
Gummite...............	« Jean » du Brugeaud	206 ± 59 »	147 ± 5	144 ± 5	152 »
	Rabejac	230 ± 60 »	133 ± 5	127 ± 5	135 »

Les résultats du tableau précédent donnent, pour les minéraux étudiés, les âges géologiques apparents suivants [échelle de Holmes révisée ([3])];

— Samirésite de Samirésy : Huronien.
— Uranothorianite de Fort Dauphin : Précambrien.
— Pechblende de « Jean » du Brugeaud : fin du Carbonifère.
— Pechblende d'Écarpière des Bois Noirs et de Rabejac : Permien.
— Pechblende de Margnac : début du Trias.
— Gummite de « Jean » du Brugeaud : Trias.
— Pechblende d'Ambert-le-Poyet : Jurassique.

Discussion des résultats. — 1° Nous n'avons aucun élément nous permettant de discuter les trois premières mesures puisqu'elles ont porté sur des iodures tout préparés.

2° Nous constatons que sauf pour Ambert, l'âge 207/206 est nettement plus élevé que les autres. La discordance des âges obtenus n'est cependant qu'apparente et en employant la méthode préconisée par G. W. Wetherill ([4]), on peut imaginer une histoire géologique plausible permettant d'interpréter les résultats. Cet auteur utilise le diagramme de concordance des rapports D/P (D et P représentant respectivement descendants et parents, c'est-à-dire plomb et uranium) en prenant comme abscisse les rapports $^{207}Pb/^{235}U$ et comme ordonnée $^{206}Pb/^{238}U$. Les âges des minéraux dont les constituants n'ont subi aucune modification soit par apport ou perte d'uranium et de plomb, se situent alors sur une courbe baptisée Concordia. Pour les autres minéraux, Wetherill a montré que les points, situés en dehors de cette courbe, permettent de définir une droite qui la recoupe en deux autres points correspondant l'un à l'âge de formation (T_0), l'autre à l'âge de première transformation (T_1). Il y a T_n âges successifs s'il y a eu n transformations successives.

Nous avons utilisé cette méthode et porté sur un diagramme D/P les valeurs des rapports 207/235 et 206/238 correspondant aux divers minéraux français étudiés; les points correspondant à Margnac, Rabejac, Les Bois Noirs et « Jean » du Brugaud (gummite) sont alignés et la droite passant par ces points recoupe la courbe Concordia aux points 260 ± 5 MA et 70 ± 5 MA ([5]). On peut donc déjà considérer ces quatre premiers minéraux comme ayant été formés il y a 260 ± 5 MA et ayant été remaniés (soit par perte de plomb, soit par apport d'uranium), il y a 70 MA. Ceci correspondrait à une formation permienne et à remaniement du début de l'ère tertiaire.

En ce qui concerne Ambert-le-Poyet, le point représentatif dans le diagramme D/P se trouve légèrement décalé par rapport à la droite considérée plus haut. Nous avons cherché à vérifier si cela était dû à l'âge vrai d'Ambert-le-Poyet ou si cela résultait des corrections que nous avons été obligés d'apporter par suite de la présence de plomb commun dans la pechblende étudiée. Nous avons alors supposé la même histoire géologique

que pour les quatre minéraux ci-dessus. Le calcul de l'âge apparent qu'aurait un minéral répondant aux caractéristiques d'Ambert-le-Poyet nous a conduits à un résultat de 160 MA. Cet âge de 160 MA est identique aux âges déterminés par les rapports 207/235 et 206/238. L'hypothèse que nous avons formulée pour Ambert-le-Poyet se trouve donc justifiée.

Dans le cas de la pechblende de Brugeaud, le fait que le point représentatif ne soit pas rigoureusement sur la droite est probablement la conséquence de l'impureté du minéral, puisque celui-ci était mêlé de gummite.

En conclusion, nous admettrons donc une venue d'uranium à 260 $\pm$ 5 MA (phase terminale de l'orogenèse hercynienne) suivie d'une transformation à 70 $\pm$ 5 MA (début de l'orogenèse alpine). Les seuls désaccords qu'on remarque maintenant par rapport à cet âge sont ceux affectant le rapport 207/206 et ils peuvent s'expliquer, entre autres, par une perte de radon.

Du point de vue géologique, les nouvelles valeurs obtenues soulignent une fois de plus l'importance des remaniements possibles de l'uranium dans ses gisements; en outre, et dans le cas particulier des gisements français, l'interprétation qui se dégage de l'emploi de la courbe Concordia situe l'âge des minéralisations dans le cadre normal des orogénèses hercynienne et alpine sans qu'il soit nécessaire d'imaginer une minéralisation inhabituelle triasique ou jurassique (6). Nous reviendrons ultérieurement sur cette importante question.

M. Chervet, Chef du Laboratoire de Minéralogie du Commissariat à l'Énergie Atomique nous a fourni des échantillons et M. Kosztolanyi a collaboré aux diverses opérations chimiques effectuées.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) *Tables for the calculation of lead isotope Ages*, Geological Survey, Professional Paper 334-A, U. S. Government Printing Office Washington, 1959.

(2) Les écarts apparemment importants des nombres donnés sur ce tableau en ce qui concerne les erreurs possibles sont directement liés aux rapports correspondants : pour 207/206 les erreurs sont celles données par les tables (2), pour 207/235 et 206/238 la valeur $\pm$ 5 MA est une valeur majorée de celle obtenue par le calcul.

(3) A. Holmes, *Trans. Edin. Geol. Soc.*, 17, part 3, 1960, p. 183-216.

(4) G. W. Wetherill, *American Geophysical Union*, 37, n° 3, 1956, p. 320-326.

(5) La courbe Concordia étant voisine d'une droite dans la zone correspondante, la position des points a été précisée par approximations successives.

(6) M. Roubault, *Géologie de l'uranium*, 1958, p. 183.

(Centre de Recherches radiogéologiques, Nancy.)

GÉOPHYSIQUE. — *Paléomagnétisme et paléoclimatologie.*
Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre comment la courbe paléoclimatique des migrations polaires peut s'accorder avec nombre de données paléomagnétiques.

L'étude du géomagnétisme a montré qu'il évolue géographiquement très rapidement, à l'échelle séculaire, en grandeur et en direction, sous l'influence de l'activité solaire, du volcanisme et de facteurs géologiques internes. Toutefois, l'orientation de l'axe de Gauss n'a pas changé depuis 2,5 siècles, comme le montre l'invariance de la distribution statistique de l'aurore polaire. Le faible écart angulaire existant entre cet axe et l'axe de rotation, fait penser qu'il a toujours suivi ce dernier au cours des migrations polaires, ce que nous avons interprété ([1]) en attribuant l'origine et le maintien du géomagnétisme à l'activité solaire. Nous avons ensuite montré comment la théorie magnétohydrodynamique était inadéquate du point de vue énergétique.

L'étude du paléomagnétisme, poursuivie depuis 60 ans, a indiqué que l'axe de Gauss s'est grandement déplacé géographiquement durant les périodes géologiques. Étant donné que l'axe de rotation doit être demeuré quasi immuable, comme l'exige la mécanique céleste, ce résultat s'accorde avec la paléoclimatologie pour confirmer une dérive d'ensemble considérable de la croûte superficielle cristalline — qui renferme le ferromagnétisme — par rapport à la masse du Globe.

Plusieurs auteurs, se basant sur les mesures paléomagnétiques portant sur les laves et des dépôts abyssaux bien datés, ont tenté d'en déduire la migration géographique des pôles magnétiques dans le passé. Mais ces mesures sont si difficiles et si incertaines que l'accord ne s'est pas réalisé. Les travaux poursuivis par Runcorn ([2]) aboutissent, pour l'hémisphère Nord, à une courbe de migration en opposition complète avec celle déduite des évidences paléoclimatiques. En outre, l'auteur admet de grandes dérives partielles et des rotations atteignant 180° pour des continents étendus comme l'Australie, contrairement à la doctrine, dûment établie, de la permanence des bassin *océaniques* et du plateau continental.

Devant ces divergences, nous avons préféré suivre une autre voie et déduire la position des pôles magnétiques de celle des pôles de rotation exigés par la paléoclimatologie. Nous avons reconnu que nombre de données paléomagnétiques confirmaient cette méthode.

Les travaux de Kreichgauer ([3]), de Köppen et Wegener ([4]) et d'autres auteurs, utilisant les données paléoclimatiques, phyto- et zoopaléontologiques et géophysiques, ont permis de tracer des courbes de migration polaire, mais celle de Wegener s'arrêtait au Crétacé, par suite de l'incer-

titude causée par sa théorie des translations continentales. Les traces australes de la glaciation permo-carbonifère sont, en effet, dispersées depuis le Brésil, l'Afrique, le Deccan, jusqu'à l'Australie. Comme il n'était pas possible de les englober toutes dans une unique calotte polaire, dont le rayon aurait excédé 70°, il en fit un indlandsis unique en les accolant en une seule masse continentale : le Gondwanaland.

Or, nombre d'auteurs ont montré que la théorie des translations continentales était inadmissible, aux points de vue géophysique, géologique, océanographique et paléontologique. Nous avons nous-même, avec M. P. Henry ([5]), produit un argument géologique décisif contre la théorie des translations partielles.

Mais il y a des raisons de croire que ces traces ne sont pas contemporaines et qu'elles s'échelonnent depuis le Carbonifère pour le Brésil, jusqu'au Permien pour l'Australie. Il est alors possible d'en rendre compte au moyen d'une calotte polaire mobile dont le rayon n'excède pas 40°. On peut alors extrapoler la courbe de migration polaire de Wegener depuis le Crétacé jusqu'au Carbonifère.

La glaciation africaine centrale — que Wegener avait mise en doute, parce qu'il ne pouvait pourtant pas comprimer l'Afrique — se trouve naturellement englobée dans cette calotte glaciaire. De même, les traces glaciaires du Permien de l'Amérique du Nord, se rattachent à la calotte polaire boréale. L'axe de rotation passait à cette époque au Sud d'Hawaii et par l'Afrique australe. On conçoit ainsi la formation des guyots du Pacifique. Or D. I. Gough a effectivement montré que l'inclinaison magnétique dans des dykes du Carbonifère de Johannesburg était quasi verticale.

La courbe correspondante, antipodique, de migration du pôle boréal, s'oppose complètement à celle du pôle Nord magnétique proposée par Runcorn et est parcourue en sens inverse. Elle s'accorde, par contre, avec la position du pôle magnétique déduite par Roche ([6]) de ses travaux paléomagnétiques sur les laves miocènes d'Auvergne. Elle s'accorde aussi avec les mesures de T. Nagata portant sur des laves miocènes japonaises. Mais, contrairement à l'opinion de Nagata et conformément à celle de Roche, elles ne confirment pas une dérive partielle du Japon.

La courbe montre depuis 300 Méga-ans, quatre oscillations simples, rapidement amorties, vers une position d'équilibre, avec une vitesse moyenne quasi uniforme, de l'ordre du degré par méga-an, avec une accélération finale (20°/Ma). Elle sera reproduite dans un autre Recueil. On s'attendrait plutôt à un mouvement désordonné, puisqu'elle dépend de causes complexes internes (courants thermiques convectifs) et externes (force d'Eötvös, actions luni-solaires sur l'hétérogénéité toujours changeante du relief).

Des deux dernières glaciations : permo-carbonifère et pléistocène, on remarque que c'est seulement durant la seconde (Günz), que les deux pôles étaient continentaux et que les conditions requises pour l'apparition

d'une superglaciation, d'après P. Bellair [7], étaient satisfaites. Nous avons montré [8] comment cette glaciation avait été de nature à rendre compte en tous points de la structure des estuaires fossiles, tels que le gouf de Cap Breton.

Nous trouvons la cause d'une telle glaciation dans une réduction de la « constante » solaire due à un accroissement de l'albedo terrestre, causé par une diminution de l'activité solaire [9].

Le mécanisme de genèse et d'entretien du géomagnétisme que nous avons proposé, rend compte de l'existence de nombreux dykes dont le magnétisme est inversé, comme un phénomène thermorémanent par changement d'hémisphère [10]. La courbe de migration polaire que nous avons obtenue confirme cette interprétation. Elle montre qu'au Carbonifère, l'Europe continentale, la Grande-Bretagne, le Grœnland et le Spitzberg se trouvaient alors dans les régions tropicales australes. Il en est encore de même au tertiaire, sauf pour le Spitzberg.

Il n'est pas possible de connaître la position géographique de l'axe de rotation lors de l'apparition du géomagnétisme, il y a $4,5.10^9$ ans, car la vingtaine de kilomètres d'épaisseur de roches superficielles aimantées a éprouvé des changements perpétuels par suite du volcanisme, de la sédimentation, de l'orogenèse et de l'érosion, depuis cette époque. Le géomagnétisme semble se renouveler entièrement en un cycle de moins de 300 Méga-ans.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 177; 251, 1960, p. 1449.

(2) S. K. Runcorn, *Endeavour*, 14, 1955, p. 152; N. D. Opdyke et S. K. Runcorn, *Endeavour*, 18, 1959, p. 26.

(3) D. Kreichgauer, *Die Aquatorfrage in der geologie*, 1902, 1 volume, 304 pages, Steyl, 1926.

(4) W. Köppen et A. Wegener, *Die Klimate der geologischen Vorzeit*, 1 volume, 256 pages, Berlin, 1924.

(5) A. Dauvillier et P. E. Henry, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 757.

(6) A. Roche, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 377.

(7) P. Bellair, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2061.

(8) A. Dauvillier, *Zeits. der Geomorphologie*, Bd. 4, Heft 3, 1960, p. 243-245.

(9) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1257; 248, 1959, p. 1740.

(10) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1354.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le spectre d'un opérateur linéaire continu dans un espace de Banach.* Note (*) de M. **Pierre Saphar**, transmise par M. Jacques Hadamard.

T étant un opérateur linéaire continu d'un espace de Banach dans lui-même, on étudie certains ouverts de son spectre et l'on déduit des propriétés de sous-espaces particuliers stables pour T.

1. Notons C le corps des complexes, N l'ensemble des entiers positifs ou nuls, $\overline{\mathrm{N}}$, l'ensemble N augmenté de $+\infty$. E sera un espace de Banach sur C, T un opérateur linéaire de E dans E. Pour tout n et p de $\overline{\mathrm{N}}$, nous désignerons par $\mathrm{S}(n, p; \mathrm{T})$ le sous-ensemble des z de C ayant les propriétés suivantes :

a. $\dim (\mathrm{T}-z)^{-1}(\mathrm{O}) = n$;

b. $\operatorname{codim}_{\mathrm{E}} (\mathrm{T}-z)(\mathrm{E}) = p$;

c. $(\mathrm{T}-z)(\mathrm{E})$ est fermé.

Généralisant un résultat d'Atkinson [1], nous avons pu obtenir le :

Théorème 1. — *Pour tout* p *de* $\overline{\mathrm{N}}$, $\mathrm{S}(0, p; \mathrm{T})$ *est ouvert dans* C.

Par dualité, on obtient le :

Corollaire. — *Pour tout* n *de* $\overline{\mathrm{N}}$, $\mathrm{S}(n, 0; \mathrm{T})$ *est ouvert dans* C.

2. Propriétés de $\mathrm{S}(n, 0; \mathrm{T})$. — Dans ce paragraphe n est un élément fixé de N.

Théorème 2. — *On peut trouver une famille de fonctions holomorphes* $(f_i)_{1\leq i\leq n}$ *définies dans* $\mathrm{S}(n, 0; \mathrm{T})$, *à valeurs dans* E, *telle que, pour tout* z *de* $\mathrm{S}(n, 0; \mathrm{T})$, $(f_i(z))_{1\leq i\leq n}$ *soit une base de* $(\mathrm{T}-z)^{-1}(\mathrm{O})$.

Gardant les notations du théorème 2, on peut même obtenir le :

Théorème 3. — *Soit* r *un élément de* N. *Pour tout* z *de* $\mathrm{S}(n, 0; \mathrm{T})$, *la famille* $(f_i^{(j)}(z))_{1\leq i\leq n; 0\leq j\leq r-1}$, *est une base de* $(\mathrm{T}-z)^{-r}(\mathrm{O})$.

3. Propriétés de $\mathrm{S}(0, p; \mathrm{T})$. — Dans ce paragraphe p est un élément fixé de N. D'après le théorème 2 et la dualité il existe une famille de fonctions holomorphes $(g_i)_{1\leq i\leq p}$, définies dans $\mathrm{S}(0, p; \mathrm{T})$, à valeurs dans le dual fort E′ de E, telle que, pour tout z de $\mathrm{S}(0, p; \mathrm{T})$, $(g_i(z))_{1\leq i\leq p}$ soit une base de $(\mathrm{T}'-z)^{-1}(\mathrm{O})$.

Théorème 4. — *Soit* D *une composante connexe de* $\mathrm{S}(0, p; \mathrm{T})$ *et* z_0 *un élément de* D. *On a alors l'égalité suivante :*

$$\bigcap_{z\in \mathrm{D}} (\mathrm{T}-z)(\mathrm{E}) = \bigcap_{k\in \mathrm{N}} (\mathrm{T}-z_0)^k(\mathrm{E}).$$

Application. — Considérons l'équation $(T - z)^k x = y$, pour y de E, k de N, fixés et pour z appartenant à D. On peut alors énoncer le résultat suivant :

Une condition nécessaire et suffisante pour que cette équation ait pour $z = z_0$ une solution en x est que chacune des fonctions $\langle y, g_i(z) \rangle$, $(1 \leq i \leq p)$, ait en z_0 un zéro d'ordre k au moins. Dans le cas où les fonctions $\langle y, g_i(z) \rangle$, $(1 \leq i \leq p)$, sont identiquement nulles dans D, l'équation a une solution pour tout z de D qui est une fonction holomorphe de z.

Désignons par $\mathcal{O}$ l'espace vectoriel des fonctions holomorphes dans S (o, p; T) à valeurs dans C muni de la topologie de la convergence compacte. Soit $(f_i)_{1 \leq i \leq p}$ un élément de $\mathcal{O}^p$. A tout λ de C associons l'opérateur linéaire continu U_λ de $\mathcal{O}^p$ dans lui-même, défini par :

$$(U_\lambda(f_i))(z) = (z - \lambda)(f_i(z)), \quad (1 \leq i \leq p), \qquad \text{pour tout } z \text{ de } S(o, p; T).$$

Généralisant un résultat de Wermer [2] nous avons pu démontrer le :

Théorème 5. — *A la famille $(g_i)_{1 \leq i \leq p}$ on peut associer un opérateur linéaire continu $\mathcal{G}$ de* E *dans $\mathcal{O}^p$, tel que, pour tout λ de* C, $\mathcal{G}(T - \lambda) = U_\lambda \mathcal{G}$. *De plus*

$$\mathcal{G}^{-1}(O) = \bigcap_{z \in S(0, p; T)} (T - z)(E).$$

4. Application aux sous-espaces stables pour T. — Soit D une composante connexe de S (o, p; T) (p est un élément fixé de $\overline{N}$). Si M est un sous-espace stable pour T, T | M désignera la restriction de T à M.

Proposition 1. — *Soit* M *un sous-espace stable pour* T. *Alors il existe un élément k de $\overline{N}$ tel que* D *soit contenu dans* S (o, k; T | M).

Proposition 2. — *Soit z_0 un point de* D *et x un élément de* E. *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. x est de type 1 *(resp.* 2) *par rapport à* $T - z_0$;

b. x est de type 1 *(resp.* 2) *par rapport à* $T - z$, *pour tout z de* D [*voir* [3] pour la définition des x de type 1 ou 2].

Soit F_1 la composante non bornée de $\complement_C(D)$, F_2 le complémentaire de F_1 dans $\complement_C(D)$. On vérifie aisément que $\Delta = D \cup F_2$ est le plus petit domaine simplement connexe contenant D et l'on peut démontrer le :

Théorème 6. — *Soit z_0 un point de* D *et x un élément de* E. *Considérons les propriétés :*

a. x est de type 2 *par rapport à* $T - z_0$;

b. x est de type 2 *par rapport à* $T - z$, *pour tout z de* Δ.

Alors on a la proposition :

$$(a) \Rightarrow (b).$$

THÉORÈME 7. — *Il existe au moins une suite strictement décroissante,* $(M_k)_{k \in N}$, *de sous-espaces stables pour* T, *telle que :*

a. D *est contenu dans* $S(0, 1; T \mid M_k)$, *pour tout* k *de* N;

b. $\overline{(T - z)(M_k)}$ *est strictement contenu dans* M_k, *pour tout* z *de* F_2 *et tout* k *de* N;

c. $\left(\bigcup_{i \in \bar{N}} S(0, i; T)\right) \cap F_2$ *est contenu dans* $S(0, 1; T \mid M_k)$, *pour tout* k *de* N.

On peut, dans une certaine mesure, obtenir des résultats analogues par dualité si D est une composante connexe de $S(n, 0; T)$.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) ATKINSON, *Act. Scient. Math.*, 15, nº 1, 1953, p. 38-56.

(2) WERMER, *Proc. Amer. Soc.*, 4, 1953, p. 860-865.

(3) SAPHAR, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1165.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une application de la théorie de Hartogs généralisée.* Note (*) de M. **Martin Zerner**, présentée par M. Jean Leray.

En appliquant un théorème donné dans une Note précédente, on peut démontrer des résultats du type suivant : si une distribution T_z dépend analytiquement du paramètre z, et si pour un ensemble non polaire de valeurs du paramètre (par exemple sur une courbe), elle est une fonction indéfiniment différentiable, alors elle est pour toutes les valeurs du paramètre une fonction indéfiniment différentiable.

Les propositions qui suivent se déduisent du théorème de ma Note précédente [1] par des démonstrations essentiellement techniques.

Proposition 1. — *Soient* D *un domaine du plan complexe,* C *un sous-ensemble non polaire de* D, f *une fonction holomorphe sur* D *à valeurs dans l'espace* $\mathcal{D}'$ *des distributions sur une variété (resp. dans l'espace* $\mathcal{S}'$ *des distributions tempérées sur* $\mathbf{R}^l$). *Si l'image de* C *par* f *est contenue dans l'espace* $\mathcal{E}$ *des fonctions indéfiniment différentiables (resp. l'espace* $\mathcal{S}$ *des fonctions indéfiniment différentiables à décroissance rapide), alors* f *est une fonction holomorphe sur* D *à valeurs dans* $\mathcal{E}$ *(resp.* $\mathcal{S}$).

Cette proposition tombe toujours en défaut lorsque C est une suite ayant un seul point d'accumulation dans D.

Voici deux applications particulièrement simples de la proposition 1 :

Soit T une distribution tempérée qui ne possède pas de singularité en dehors d'un compact. Supposons que la transformée de Fourier de T ait son support dans une bande de largeur finie. Alors T est une fonction indéfiniment différentiable partout.

Soit T_t une distribution dépendant du paramètre réel positif t. Supposons que pour $t > 0$, T_t soit une fonction indéfiniment différentiable, mais que quand t tend vers zéro elle ait une limite T_0 qui présente des singularités. Alors T_t ne saurait être développable en série de puissances entières de t.

Proposition 2. — *Soit* f *une fonction analytique réelle à valeurs dans* $\mathcal{D}'$ *(resp.* $\mathcal{S}'$). *S'il existe un ensemble de mesure non nulle sur lequel les valeurs prises par* f *sont dans* $\mathcal{E}$ *(resp.* $\mathcal{S}$), *alors* f *est une fonction analytique réelle à valeurs dans* $\mathcal{E}$ *(resp.* $\mathcal{S}$) *partout.*

Nous allons maintenant nous occuper de fonctions de plusieurs variables complexes. Dans ce qui suit C désignera un cône convexe ouvert de $\mathbf{R}^l$ et T l'ensemble des vecteurs $u + iv$ où u est dans $\mathbf{R}^l$ et v dans C.

Rappelons qu'on appelle distribution à valeurs dans un espace vectoriel E sur un ouvert U une application linéaire continue dans E de l'espace $\mathcal{D}_U$ des fonctions indéfiniment différentiables à support compact dans U.

On dit qu'une fonction f holomorphe à valeurs dans E sur T admet une valeur au bord près de U, si pour toute $\varphi \in \mathbf{D}_U$ l'expression

$$\int \varphi(u) f(u + iv)\, du$$

possède une limite quand v tend vers zéro en restant dans C.

PROPOSITION 3. — *Soit f une fonction holomorphe à valeurs dans $\mathbf{D}'$ (resp. $\mathcal{S}'$) sur* T. *Supposons qu'il existe un ouvert* U *de $\mathbf{R}^l$ près duquel f admette une valeur au bord et que cette valeur au bord soit une distribution à valeurs dans $\mathcal{E}$ (resp. $\mathcal{S}$) sur* U. *Alors f est holomorphe à valeurs dans $\mathcal{E}$ (resp. $\mathcal{S}$) sur T.*

Au demeurant cette proposition reste vraie si l'on y remplace T dans les hypothèses par un ouvert connexe intersection de T avec un voisinage de U dans $\mathbf{C}^l$ et dans la conclusion par l'enveloppe d'holomorphie de cet ouvert connexe.

Appelons, avec Roumieu [2], $\mathcal{D}'(\{p^{\alpha p}\})$ le dual de l'espace des fonctions indéfiniment différentiables sur la droite, de support compact et vérifiant une majoration de la forme

$$|\varphi^{(k)}(t)| \leq A k^{\alpha k},$$

où α est fixé et A ne dépend que de φ. Une fonction holomorphe à valeurs distributions est *a fortiori* holomorphe à valeurs dans $\mathcal{D}'(\{p^{\alpha p}\})$ pour tout $\alpha > 1$.

PROPOSITION 4. — *Soient α, ρ deux nombres réels, $\alpha > 1$, $\rho \geq 0$. Soit f une fonction holomorphe à valeurs dans $\mathcal{D}'(\{p^{\alpha p}\})$ sur* T. *Supposons que f se prolonge continûment aux vecteurs réels et prenne pour ces vecteurs des valeurs qui soient des traces de fonctions entières d'ordre de croissance au plus égal à ρ. Alors f est la trace d'une fonction holomorphe sur* T × **C**.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) M. ZERNER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 230.

(2) C. ROUMIEU, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 77, 1960, p. 41 à 121.

(*7, allée du Commerce, Fresnes, Seine.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude des infiltrations au moyen d'un réseau de résistances électriques. Conditions aux limites particulières.* Note (*) de M. **Pierre Guevel**, transmise par M. Léopold Escande.

Conditions aux limites à imposer à un réseau analogique de résistances dont les dimensions sont réduites pour représenter un milieu infini.

Soit un ouvrage de retenue reposant sur une bande (D) de terrain, de coefficient de perméabilité A, limitée, en profondeur, par un substratum imperméable horizontal (*fig.* 1). Il s'agit de déterminer la fonction de potentiel harmonique :

$$\varphi = A\left(\frac{p}{\varpi} + y\right). \tag{1}$$

A l'amont, comme à l'aval de l'ouvrage de retenue, le domaine d'infiltration est limité par deux horizontales : une ligne de courant est une ligne équipotentielle (*fig.* 2). Le potentiel complexe, loin de l'ouvrage, est donc de la forme

$$\zeta = K e^{\varepsilon \frac{\pi}{2L_i} z} + K', \tag{2}$$

ε étant égal à ± 1 suivant qu'on considère l'écoulement à l'amont ou à l'aval du barrage;

K étant une constante réelle qui dépend de la forme géométrique de l'ouvrage, des charges H_1 et H_2 et de la perméabilité A;

K′ étant une constante égale à $A(H_1 + L_1)$ à l'amont et à $A(H_2 + L_2)$ à l'aval;

L_i étant une constante égale à L_1 à l'amont et à L_2 à l'aval.

Loin de l'ouvrage, on a alors

$$\varphi = K e^{\varepsilon \frac{\pi}{2L_i} x} \cos \frac{\pi}{2L_i} y + K'. \tag{3}$$

Soient x_1 et x_2 les abscisses des segments verticaux limitant le réseau à l'amont et à l'aval, n_i le nombre de résistances disposées le long de l'un de ces segments d'abscisse x_i. Sur celui-ci les nœuds du réseau sont numérotés de bas en haut, de zéro à n_i (*fig.* 3). D'après la relation (3), le nœud *m*, de cote $(m/n_i)\, L_i$ se trouve au potentiel

$$\varphi_m = K e^{\varepsilon \frac{\pi}{2L_i} x_i} \cos m \frac{\pi}{2n_i} + K'.$$

Les valeurs du potentiel aux nœuds $m - 1$ et $m + 1$ sont de même

$$\varphi_{m-1} = K e^{\varepsilon \frac{\pi}{2L_i} x_i} \cos(m-1) \frac{\pi}{2n_i} + K',$$

$$\varphi_{m+1} = K e^{\varepsilon \frac{\pi}{2L_i} x_i} \cos(m+1) \frac{\pi}{2n_i} + K'.$$

Quant au nœud *m′*, de même ordonnée que le nœud *m*, mais dont

l'abscisse est $x_i + \varepsilon\,(L_i/n_i)$, il se trouve au potentiel

$$\varphi_{m'} = K e^{\varepsilon\frac{\pi}{2L_i}x_i} e^{\frac{\pi}{2n_i}} \cos m\frac{\pi}{2n_i} + K'.$$

D'où

$$(4)\qquad \varphi_{m-1} + \lambda\varphi_{m'} + \varphi_{m+1} = (2+\lambda)\,\varphi_m,$$

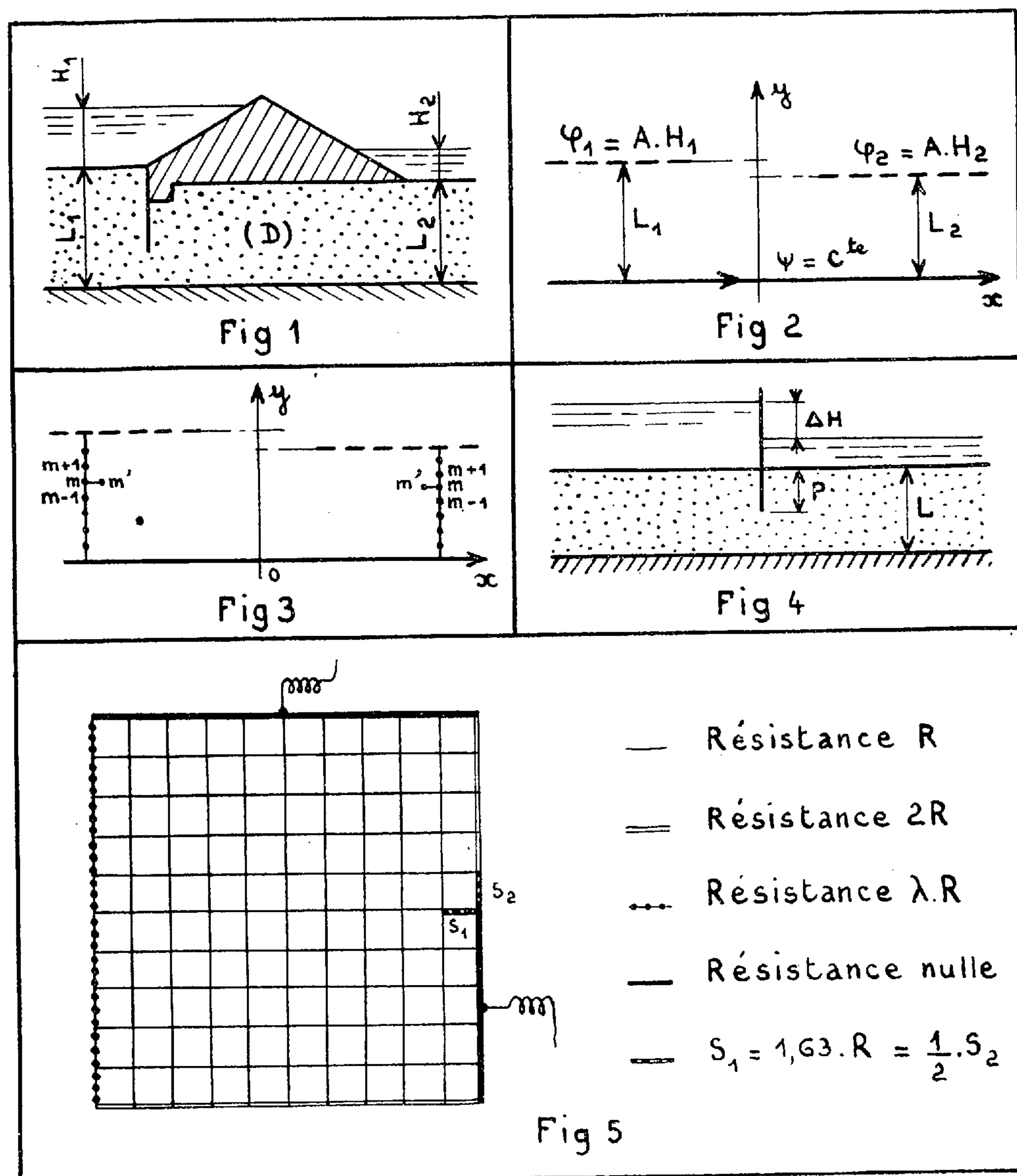
avec

$$(5)\qquad \lambda = \frac{2\left(1 - \cos\dfrac{\pi}{2n_i}\right)}{e^{\frac{\pi}{2n_i}} - 1}.$$

La relation (4) remplace la relation

$$(4')\qquad \varphi_{m-1} + 2\varphi_{m'} + \varphi_{m+1} = 4\varphi_m$$

utilisée en assimilant le segment d'abscisse x_i à une ligne de courant.



On satisfait à la relation (4) en disposant le long de la verticale d'abscisse x_i des résistances ayant pour valeurs

$$\rho = \lambda R, \tag{6}$$

R désignant la valeur des résistances équipant le cœur du réseau.

Nous allons appliquer ces résultats à l'écoulement symétrique autour d'une palplanche verticale enfoncée partiellement dans une bande perméable horizontale indéfinie (*fig.* 4). La solution théorique de ce problème est bien connue.

La méthode habituelle consiste à limiter le domaine (D) par une ligne de courant verticale d'abscisse égale à trois ou quatre fois l'épaisseur L. Limitons le domaine d'infiltration par un segment vertical d'abscisse $x_i = L$, le long duquel nous satisferons à la condition (4). Le panneau de résistances utilisé est un panneau carré de 10 × 10 mailles seulement (*fig.* 5).

Nous avons déterminé expérimentalement les valeurs du coefficient de débit

$$\alpha = \frac{Q}{\Lambda\,\Delta H}$$

pour diverses valeurs de l'enfoncement relatif $p = P/L$, en supposant d'abord que le segment vertical d'abscisse $x_i = L$ est un élément de ligne de courant, puis en supposant que le long de ce segment la relation (4) se trouve satisfaite.

La valeur théorique exacte de α est :

$$\alpha = \frac{1}{2}\,\frac{F\left[(1-p)\frac{\pi}{2}\right]}{F\left[p\frac{\pi}{2}\right]},$$

F désignant l'intégrale elliptique complète de première espèce.

D'où le tableau comparatif suivant :

$p = \frac{P}{L}$.	α [en satisfaisant à la condition (4')].	α [en satisfaisant à la condition (4)].	α exact.
0,4	0,535	0,573	0,578
0,5	0,462	0,496	0,500
0,6	0,400	0,429	0,433

qui montre qu'en satisfaisant à la relation (4) le long de la verticale limitant le domaine (D), on commet une erreur au plus égale à 1 %, alors qu'en se contentant d'assimiler cette frontière à une ligne de courant l'erreur commise est au moins égale à 8 %.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

RELATIVITÉ. — *Sur les fronts d'onde en théorie unitaire d'Einstein.* Note(*) de MM. **Louis Mas** et **August Montserrat**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'étude due à Husain est perfectionnée par l'introduction de la connexion riemannienne associée à la métrique $l_{\alpha\beta}$ (ou $a_{\alpha\beta}$).

En théorie unitaire d'Einstein l'élément primitif est une variété différentiable V_4 de classe C^2, C^4 par morceaux. Sur V_4 sont définis un champ de tenseurs asymétriques de classe C^1, C^3 par morceaux et une connexion de classe C^0, C^2 par morceaux. On peut considérer que c'est $a_{\alpha\beta}$ (1) qui définit la partie gravitationnelle en utilisant la métrique symétrique $a^{\alpha\beta} = \sqrt{l/g}\, l^{\alpha\beta}$. Nous nous proposons d'étudier ici les propriétés des discontinuités du tenseur de courbure associé à cette métrique.

1. Nous partons des équations de liaison :

$$(1)\qquad {}_{(L)}\nabla_\rho g^{\alpha\beta} = 2 N^{\beta}_{\sigma\rho} g^{\alpha\sigma} \quad (2),$$

$N^{\beta}_{\sigma\rho}$ est le tenseur de torsion de la connexion L. D'après l'identité

$$L^{\alpha}_{\sigma\rho} = \frac{1}{2}(L^{\alpha}_{\sigma\rho} + L^{\alpha}_{\rho\sigma}) + \frac{1}{2}(L^{\alpha}_{\sigma\rho} - L^{\alpha}_{\rho\sigma}) = M^{\alpha}_{\sigma\rho} + N^{\alpha}_{\sigma\rho},$$

$M^{\alpha}_{\sigma\rho} = M^{\alpha}_{\rho\sigma}$ est aussi une connexion. $l^{\alpha\beta} = g^{(\alpha\beta)}$ et $m^{\alpha\beta} = g^{[\alpha\beta]}$ seront les parties symétrique et antisymétrique de $g^{\alpha\beta}$.

De (1) on déduit

$${}_{(M)}\nabla_\rho g^{\alpha\beta} = N^{\beta}_{\sigma\rho} g^{\alpha\sigma} - N^{\alpha}_{\sigma\rho} g^{\sigma\beta}.$$

En symétrisant :

$$(2)\qquad {}_{(M)}\nabla_\rho l^{\alpha\beta} = N^{\beta}_{\sigma\rho} m^{\alpha\sigma} + N^{\alpha}_{\sigma\rho} m^{\beta\sigma}.$$

Si l'on appelle Γ la connexion riemannienne correspondant à $l_{\alpha\beta}$ on a identiquement :

$$(3)\qquad {}_{(\Gamma)}\nabla_\rho l^{\alpha\beta} = 0.$$

En retranchant (1) et (2) il vient

$$(4)\qquad (M^{\alpha}_{\sigma\rho} - \Gamma^{\alpha}_{\sigma\rho}) l^{\sigma\beta} + (M^{\beta}_{\sigma\rho} - \Gamma^{\beta}_{\sigma\rho}) l^{\alpha\sigma} = Q^{\alpha\beta}{}_{,\rho},$$

où

$$Q^{\alpha\beta}{}_{,\rho} = N^{\beta}_{\sigma\rho} m^{\alpha\sigma} + N^{\alpha}_{\sigma\rho} m^{\beta\sigma}.$$

En appliquant à (4) l'algorithme de Christoffel on a

$$(5)\qquad \Gamma_{\alpha}{}^{\beta}{}_{,\rho} = M_{\alpha}{}^{\beta}{}_{,\rho} - \frac{1}{2}(Q_{\alpha}{}^{\beta}{}_{,\rho} + Q^{\beta}{}_{\rho,\alpha} - Q_{\rho\alpha,}{}^{\beta}).$$

2. Husain (3) a montré que le tenseur de discontinuité du tenseur de courbure $P^{\alpha}_{\beta\lambda\mu}$ d'après les équations du champ faible satisfait sur une

variété caractéristique de Lichnerowicz Σ d'équation locale $f(x^\alpha) = 0$ aux relations

(6) $$l_\nu[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu[P^\alpha_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda[P^\alpha_{\beta,\mu\nu}] = 0 \qquad (l_\alpha = \partial_\alpha f),$$

(7) $$l_\alpha[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = 0, \qquad l^\beta[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = 0 \qquad (l^\beta = l^{\beta\alpha} l_\alpha)$$

et, de même,

(8) $$[P_{\beta\mu}] = 0 \qquad (P_{\beta\mu} = P^\alpha_{\beta\alpha\mu}),$$

$A^\alpha_{\lambda\mu}$ étant les paramètres de discontinuité de $\partial_\rho L^\alpha_{\lambda\mu}$ on obtient de (8) :

(9) $$l_\varepsilon A^\varepsilon_{\alpha\beta} = l_\beta A^\varepsilon_{\alpha\varepsilon} = 0.$$

Supposons Σ rapportée à des coordonnées telles que son équation locale soit $x^0 = 0$. On a alors : $l_0 = 1$, $l_i = 0$; $l^0 = 0$, $l^i = l^{i0}$. De (9) on déduit

(10) $$0 = A^0_{\alpha 0} = A^\varepsilon_{\alpha\varepsilon},$$

(11) $$l_\varepsilon A^\varepsilon_{\alpha\beta} = l_\beta A^\varepsilon_{\alpha\varepsilon} = 0.$$

En dérivant (1) on obtient

(12) $$g_{\beta\lambda} A^\beta_{\mu\alpha} + g_{\mu\beta} A^\beta_{\alpha\lambda} = l_\alpha b_{\lambda\mu} \qquad (l_\rho l_\alpha b_{\lambda\mu} = [\partial_{\rho\alpha} g_{\lambda\mu}])$$

et en multipliant par $l_\rho m^{\mu\lambda}$, compte tenu de (10), il vient

(13) $$l_\rho l_{\lambda\beta} m^{\lambda\sigma} A^\beta_{[\sigma\alpha]} = l_\alpha l_{\lambda\beta} m^{\lambda\sigma} A^\beta_{[\sigma\rho]} \qquad \left[A^\beta_{[\alpha\sigma]} = \frac{1}{2}(A^\beta_{\alpha\sigma} - A^\beta_{\sigma\alpha})\right].$$

Pour le système de coordonnées locales envisagé, (6) et (7) se traduisent par

$$[P^\alpha_{\beta,uv}] = 0, \qquad [P^0_{\beta,\lambda\mu}] = 0, \qquad [P^h_{0,0i}] = A^h_{0i} \qquad (u, v, i, j = 1, 2, 3).$$

Posons

(14) $$P_{\alpha\beta,\lambda\mu} = g_{\rho\alpha} P^\rho_{\beta,\lambda\mu}; \qquad \tilde{P}_{\alpha\beta,\lambda\mu} = g_{\alpha\rho} \tilde{P}^\rho_{\beta,\lambda\mu},$$

$\tilde{P}^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$ étant le tenseur de courbure de $\tilde{L}^\alpha_{\lambda\mu} = L^\alpha_{\mu\lambda}$. D'après (12) on a

$$g_{hk} A^h_{0i} = 0,$$

c'est-à-dire

(15) $$[P_{k0,0i}] = g_{hk}[P^h_{0,0i}] = g_{hk} A^h_{0i} = 0.$$

D'après Husain [3] on sait que

$$l^h[P_{00,h0}] = 0,$$

donc

$$l^h g^{\alpha i}[P_{\alpha 0,h0}] = l^h[P_{0,h0}] = 0.$$

Ainsi

(16) $$l^\lambda[P^\alpha_{\beta\lambda\mu}] = 0.$$

Soit

$$R^\alpha_{\beta,\lambda\mu} = \partial_\lambda \Gamma^\alpha_{\beta\mu} - \partial_\mu \Gamma^\alpha_{\beta\lambda} + \Gamma^\alpha_{\rho\lambda}\Gamma^\rho_{\beta\mu} - \Gamma^\alpha_{\rho\mu}\Gamma^\rho_{\beta\lambda},$$

le tenseur de courbure de la métrique $l_{\alpha\beta}$; d'après Hadamard on a

$$[\partial_\lambda \Gamma^\alpha_{\beta\mu}] = l_\lambda C^\alpha_{\beta\mu}; \qquad [\partial_\mu \Gamma^\alpha_{\beta\lambda}] = l_\mu C^\alpha_{\beta\lambda}$$

et d'après Lichnerowicz :

$$l_\nu[R^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu[R^\alpha_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda[R^\alpha_{\beta,\mu\nu}] = 0. \tag{17}$$

En dérivant (5) et en prenant les discontinuités il vient

$$\begin{aligned} C^\beta_{\alpha\rho} = {} & \frac{1}{2}(A^\beta_{\alpha\rho} + A^\beta_{\rho\alpha}) - \frac{1}{4} l_{\alpha\lambda} m^{\lambda\sigma}(A^\beta_{\sigma\rho} - A^\beta_{\rho\sigma}) - \frac{1}{4} l_{\rho\lambda} m^{\beta\sigma}(A^\lambda_{\sigma\alpha} - A^\lambda_{\alpha\sigma}) \\ & - \frac{1}{4} l_{\rho\lambda} m^{\lambda\sigma}(A^\beta_{\sigma\alpha} - A^\beta_{\alpha\sigma}) - \frac{1}{4} l_{\alpha\lambda} m^{\beta\sigma}(A^\lambda_{\sigma\rho} - A^\lambda_{\rho\sigma}) \\ & + \frac{1}{4} l_{\rho\lambda} l_{\alpha\mu} l^{\beta\nu} m^{\mu\sigma}(A^\lambda_{\sigma\nu} - A^\lambda_{\nu\sigma}) + \frac{1}{4} l_{\rho\lambda} l_{\alpha\mu} l^{\beta\nu} m^{\lambda\sigma}(A^\mu_{\sigma\nu} - A^\mu_{\nu\sigma}). \end{aligned}$$

En contractant β et ρ et compte tenu de (10) on a

$$l_\rho C^\beta_{\alpha\beta} = - l_\rho l_{\lambda\beta} m^{\lambda\sigma} A^\beta_{[\sigma\alpha]}.$$

Par multiplication contractée, de (11), (13) et (16) il vient

$$l_\beta C^\beta_{\alpha\rho} = - l_{\lambda\beta} m^{\lambda\sigma} A^\beta_{[\sigma\alpha]} l_\rho,$$

c'est-à-dire

$$[R_{\alpha\rho}] = 0. \tag{18}$$

De (17) et (18) on déduit

$$l_\alpha[R^\alpha_{\beta,\mu\nu}] = 0. \tag{19}$$

Signalons encore que le tenseur de courbure de la métrique $a_{\alpha\beta} = \sqrt{g/l}\, l_{\alpha\beta}$ satisfait aussi (17 et (19).

Supposons inversement que sur Σ, $R^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$ soit discontinu et satisfasse (17) (18) et (19) on sait ([4]) que nécessairement l_α est isotrope ($l^{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta = 0$) Σ est donc une caractéristique de Lichnerowicz et, par conséquent, (6), (7) et (8) sont satisfaites.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

([1]) Les notations sont celles de Lichnerowicz.

([2]) D'une manière générale $_{(L)}\nabla_\rho$ désignera la dérivée covariante par rapport à la connexion indiquée entre parenthèses.

([3]) S. I. Husain, *Étude des ondes et de la radiation totale en champ unitaire d'Einstein* (*Thèse*, 1960).

([4]) A. Lichnevowicz, *Annali di matematica et applicata*, 4e série, 1, 1960.

THERMOCINÉTIQUE. — *Transfert de chaleur avec l'hydrogène gazeux en écoulement turbulent dans un tube et dans un espace annulaire (paroi lisse). Étude expérimentale.* Note (*) de MM. **Alain de La Harpe** et **Paul Perroud**, transmise par M. Louis Néel.

On a cherché comment il convient de modifier la formule de Colburn :

(1) $$\mathrm{Nu} = 0{,}023\,\mathrm{Re}^{0,8}\,\mathrm{Pr}^{0,4}$$

pour qu'elle reste applicable dans différentes géométries d'écoulement quel que soit l'écart de température entre le fluide et la paroi chauffante.

Nous avons fait varier la vitesse massique G de l'hydrogène (nombre de Reynolds jusqu'à 120 000 pour le tube et 50 000 pour les espaces annulaires), la température de la paroi t_p de 100 à 700° C et la température d'entrée de l'hydrogène de 10 à 200° C.

Le coefficient local h d'échanges thermiques superficiels est défini par

(2) $$h = \frac{q}{t_p - t_{pa}},$$

où t_{pa} est la température de la paroi adiabatique [(1), p. 313].

Nous avons vérifié que, toutes choses égales par ailleurs, la pression n'a aucune influence sur h dans le domaine étudié (2 à 20 kg/cm²).

Sur la figure 1 nous avons reporté les résultats, à diverses valeurs de G, des expériences faites avec le tube dans les coordonnées nombre de Nusselt ($\mathrm{Nu} = h\mathrm{D}/k$) et nombre de Reynolds $\mathrm{Re} = \rho\mathrm{VD}/\mu = \mathrm{GD}/\mu$ ainsi que la courbe représentative (CC′) de la formule de Colburn (1) avec

(3) $$\mathrm{Pr}^{0,4} = \left(\frac{\mathrm{C}_p\mu}{k}\right)^{0,4} = 0{,}85.$$

Le long de chaque élément de courbe à G constant et à température d'entrée constante, l'erreur par rapport à la corrélation de Colburn est d'autant plus élevée que l'écart de température ($t_p - t_{pa}$) est plus grand.

Pour éliminer cette influence de Δt on sait qu'il faut évaluer les propriétés physiques de l'hydrogène à une température t_x intermédiaire entre la température de la paroi et la température moyenne du fluide t_m dite température de film d'indice x et définie par

(4) $$t_x = t_m + x(t_p - t_m).$$

Ainsi s'introduisent

$$\mathrm{Re}_x = \frac{\rho_x \mathrm{VD}}{\mu_x},$$

où V demeure la vitesse moyenne de l'écoulement [$\mathrm{Re}_x = (\mathrm{GD}/\mu_x)(\mathrm{T}_m/\mathrm{T}_x)$],

$$\mathrm{Nu}_x = \frac{h\mathrm{D}}{k_x} \quad \text{et} \quad \mathrm{Pr}_x = \frac{\mathrm{C}_{px}\mu_x}{k_x}$$

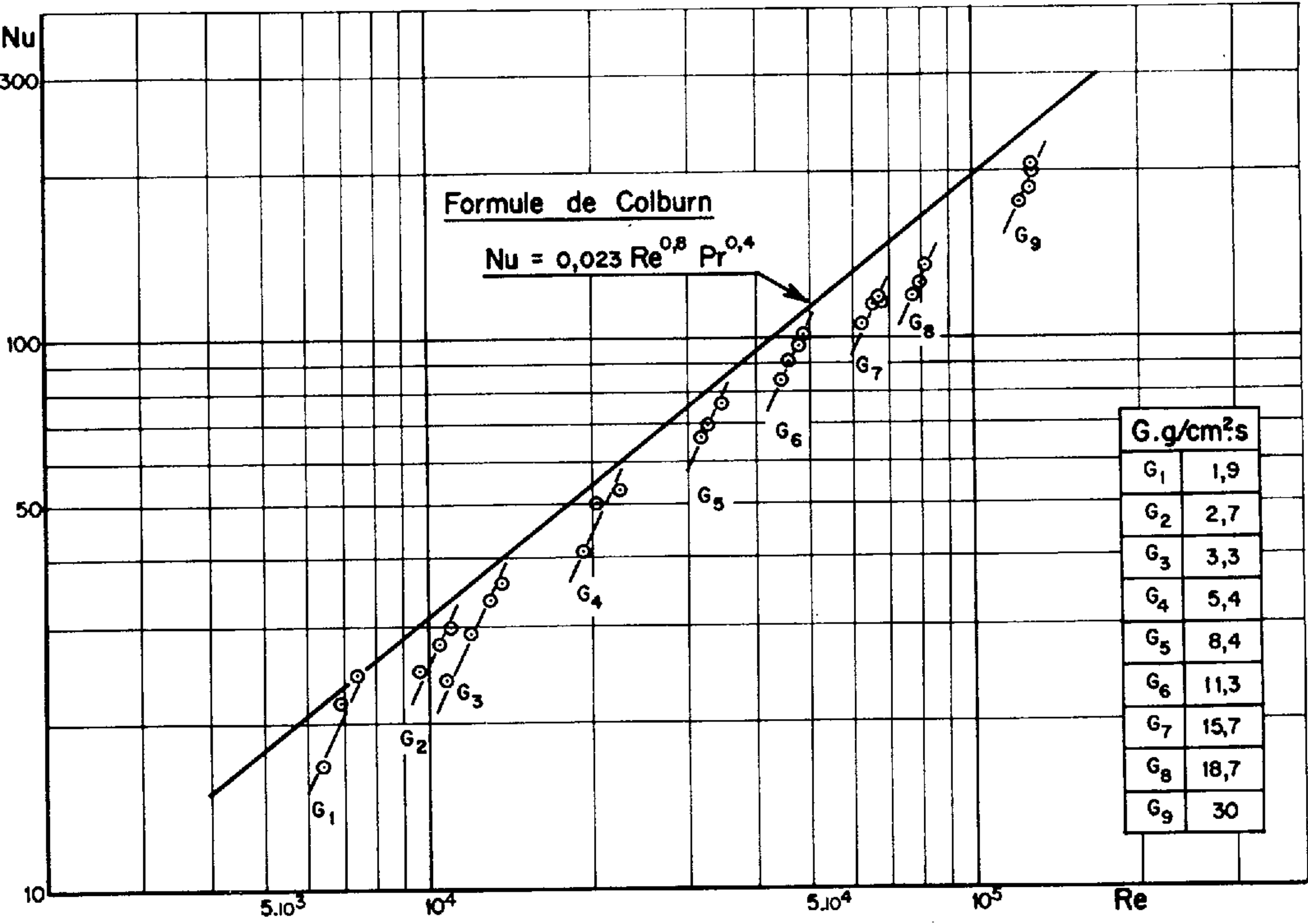


Fig. 1 - Tube - Comparaison des résultats expérimentaux avec la formule de Colburn

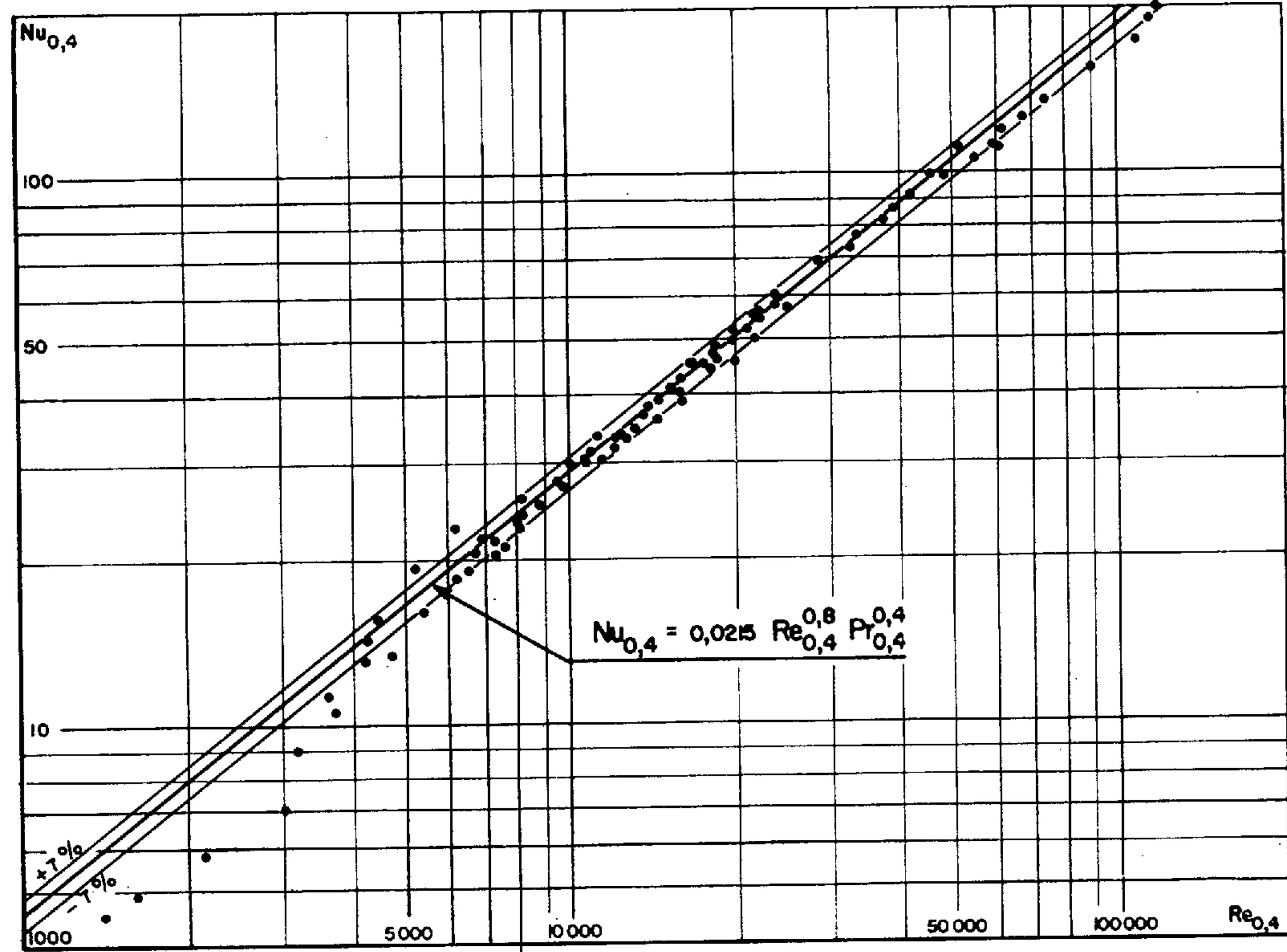


Fig. 2 - Tube - Corrélation des résultats expérimentaux à l'aide de $Nu_{0,4}$ et $Re_{0,4}$

dans la formule

$$\mathrm{Nu}_x = \mathrm{C}\,\mathrm{Re}_x^{0,8}\,\mathrm{Pr}_x^{0,4}. \quad (5)$$

Il faut donner à l'indice de température de film x la valeur permettant la meilleure corrélation des résultats expérimentaux. Dans ce but nous avons retracé les courbes (G_i) de la figure 1 en donnant à x des valeurs $j = 0, 0,1, 0,2, \ldots$. A j donné ces éléments de courbe sont assimilables à des droites parallèles dans tout l'intervalle étudié. Nous retenons pour x la valeur de j rendant ces droites parallèles à CC'.

Géométrie.		x.	C.	Dispersion %
Tube	Ø4 mm, L = 320 mm	0,4	0,0215	± 7
Espaces annulaires	Ø5 × 8,8 mm, L = 260 mm	0,3	0,0185	± 5
	Ø3 × 8,8 mm, L = 260 mm	0,2	0,022	+ 5

La figure 2 montre les résultats expérimentaux pour le tube. La dispersion de ± 7 % provient uniquement des erreurs expérimentales. L'écart de température n'a plus l'influence systématique observée sur la figure 1.

Qu'avons-nous changé dans la formule de Colburn en introduisant les nombres de Nusselt, Reynolds et Prandtl modifiés ? $[(\mu_x)^{0,8}/k_x]$ varie assez peu. Le seul facteur correctif important est T_m/T_x, facteur d'autant plus petit que Δt est plus grand et que x est plus élevé. Dans un écoulement turbulent à G et T_m donnés le gradient de vitesse moyen dans la couche limite est plus petit si la paroi est chauffée que si elle ne l'est pas : en effet, la viscosité dans la couche limite se trouve augmentée. L'intensité de la turbulence dans le sein du fluide est donc diminuée et ce d'autant plus que l'écart de température entre paroi et fluide est plus grand ou que le rapport α, périmètre chauffé sur périmètre mouillé, est plus élevé.

α	1	0,36	0,24
x	0,4	0,3	0,2

Le tableau ci-dessus montre bien que x est une fonction croissante de α.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) Mc Adams, *Heat Transmission*, Mc Graw Hill Co, New-York, 1954.

(2) P. Perroud, A. de La Harpe et L. Weil, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2728.

(3) J. M. Fowler et C. F. Warner, *A. R. S. Journal*, mars 1960, p. 266-267.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Pont automatique permettant l'enregistrement rapide des paramètres diélectriques ε' et ε"*. Note (*) de MM. **Robert Gabillard** et **Remy Polaert**, présentée par M. Louis de Broglie.

Ce nouveau dispositif entièrement électronique permet d'obtenir d'une manière continue sous forme de tensions électriques la conductance et la susceptance d'une cellule de mesure remplie de diélectrique. Son temps de réponse à une variation de l'admittance de la cellule est inférieur à la milliseconde.

a. Principe de l'appareil. — L'appareil se compose d'un pont d'admittance du type Sauty (*fig.* 1) (1). La tension de sortie du pont est nulle lorsque la conductance de l'espace cathode-anode d'un tube triode (EC 81) est égale à la conductance de l'admittance à mesurer et lorsque la capacité

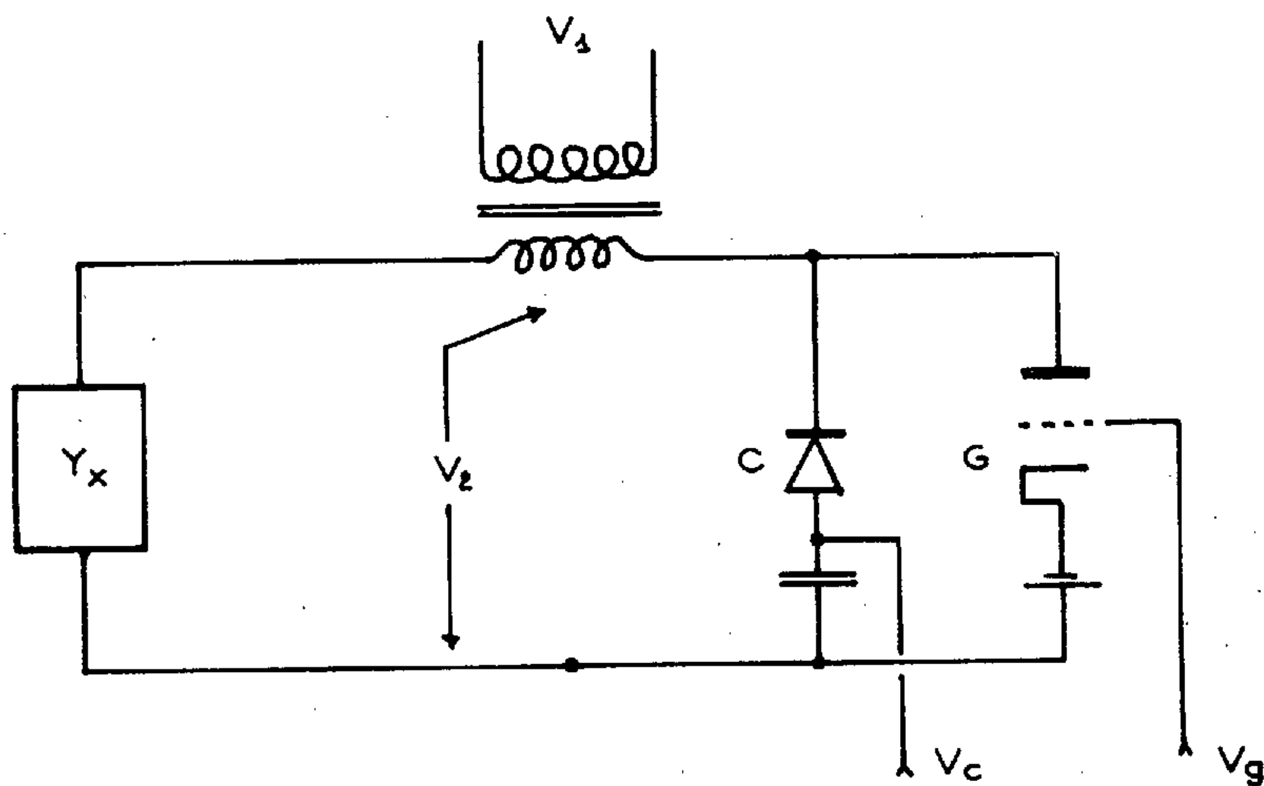


Fig. 1.

d'une diode à jonction (varicap V 58) compense la susceptance de l'admittance inconnue. A ce pont est adjoint un asservissement électronique dont le rôle est de maintenir la tension de sortie du pont nulle en agissant sur les polarisations V_C et V_G de la diode à jonction et du tube triode.

De cette manière, il existe continuellement une relation biunivoque entre les tensions V_C et V_G et les paramètres ε' et ε" du diélectrique contenu dans la cellule de mesure.

Les tensions V_C et V_G sont enregistrées au moyen d'un oscilloscope bicourbe ou au moyen d'enregistreurs à servomécanismes conventionnels.

b. Principe de l'asservissement électronique (2). — Le schéma de principe de l'asservissement électronique est représenté sur la figure 2. La tension de sortie du pont est amplifiée par un amplificateur de gain élevé et détectée par deux détecteurs synchrones qui comparent sa phase à la tension

d'entrée du pont et à cette même tension déphasée de $\pi/2$. On obtient ainsi deux tensions continues proportionnelles, l'une au déséquilibre en conductance, et l'autre au déséquilibre en susceptance du pont. Ces tensions sont

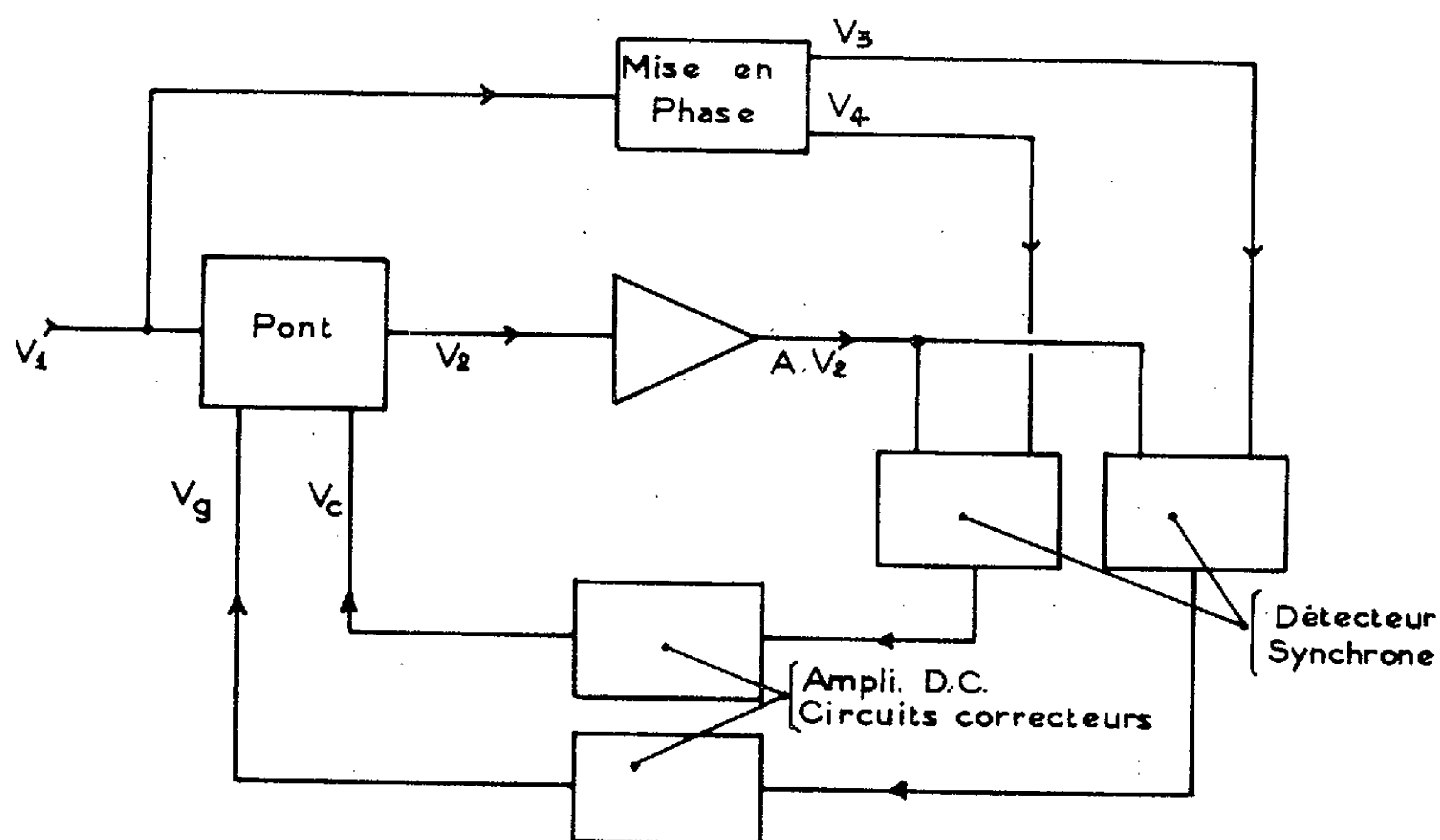


Fig. 2.

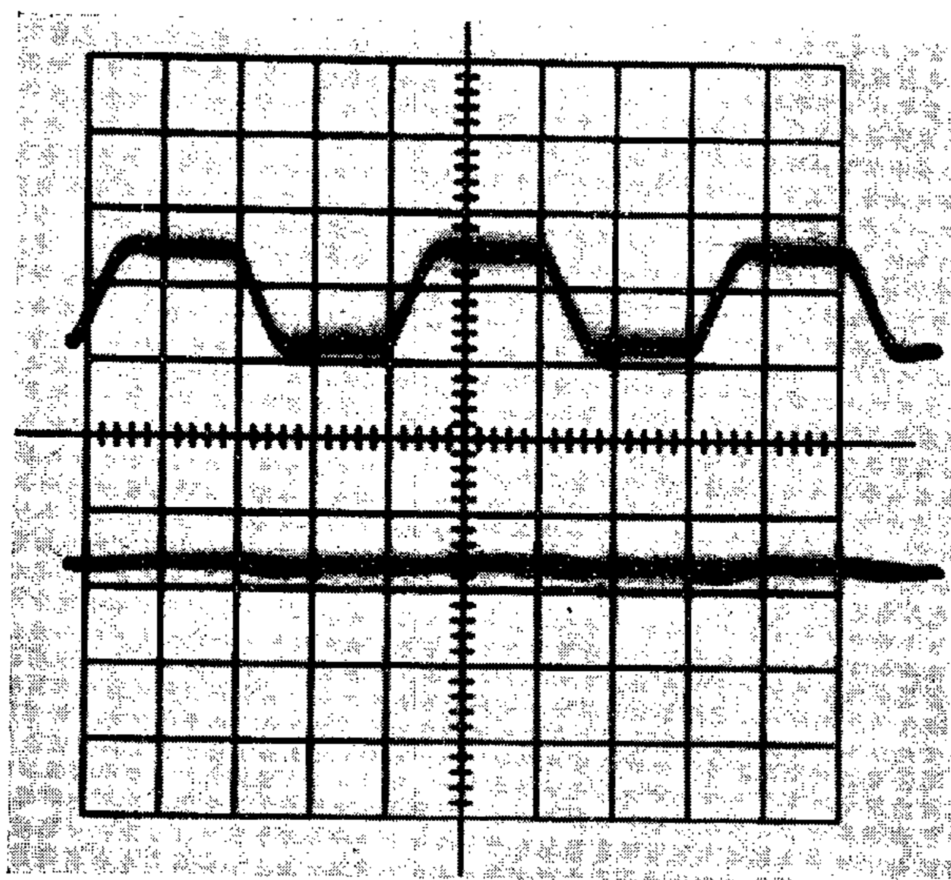


Fig. 3.

amplifiées en continu et intégrées, et fournissent les polarisations V_C et V_G des éléments variables du pont.

c. Caractéristiques et performances de l'appareil. — L'appareil fonctionne à la fréquence de 100 kHz. Sa gamme de mesure s'étend :

— en conductance de 1 μmho à 100 μmhos;

— en capacité, variation de C = 50 pF.

L'erreur de l'asservissement est de 10^{-4} et son temps de réponse de 0,3 ms.

La figure 3 montre un enregistrement oscilloscopique de la réponse du pont à une variation en créneau de la susceptance de la cellule de mesure (sur l'axe horizontal, 1 carreau = 0,5 ms).

d. Applications. — Cet admittancemètre automatique est parfaitement adapté :

1° à l'enregistrement continu des paramètres diélectriques d'un produit (ce qui permet d'envisager son application au contrôle industriel);

2° à l'observation de phénomènes diélectriques transitoires. Ces phénomènes sont certainement très nombreux, et n'ont jusqu'à présent été que très peu étudié, faute probablement d'un appareillage convenable.

Utilisé au Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille, ce pont automatique a déjà permis la mise en évidence d'un phénomène dû à la présence de l'eau au cours de la transition de fusion-solidification de l'acide acétique ([3]).

(*) Séance du 9 janvier 1961.

([1]) A. LEBRUN et R. LIEBAERT, *Comparateurs d'admittances pour les fréquences de 0,1 Hz à 200 MHz* (*Archives des Sciences, C. R. du 7e Colloque Ampère*).

([2]) R. GABILLARD et R. POLAERT, *Note sur un admittancemètre automatique* (*Colloque Ampère*, Pise, 1960).

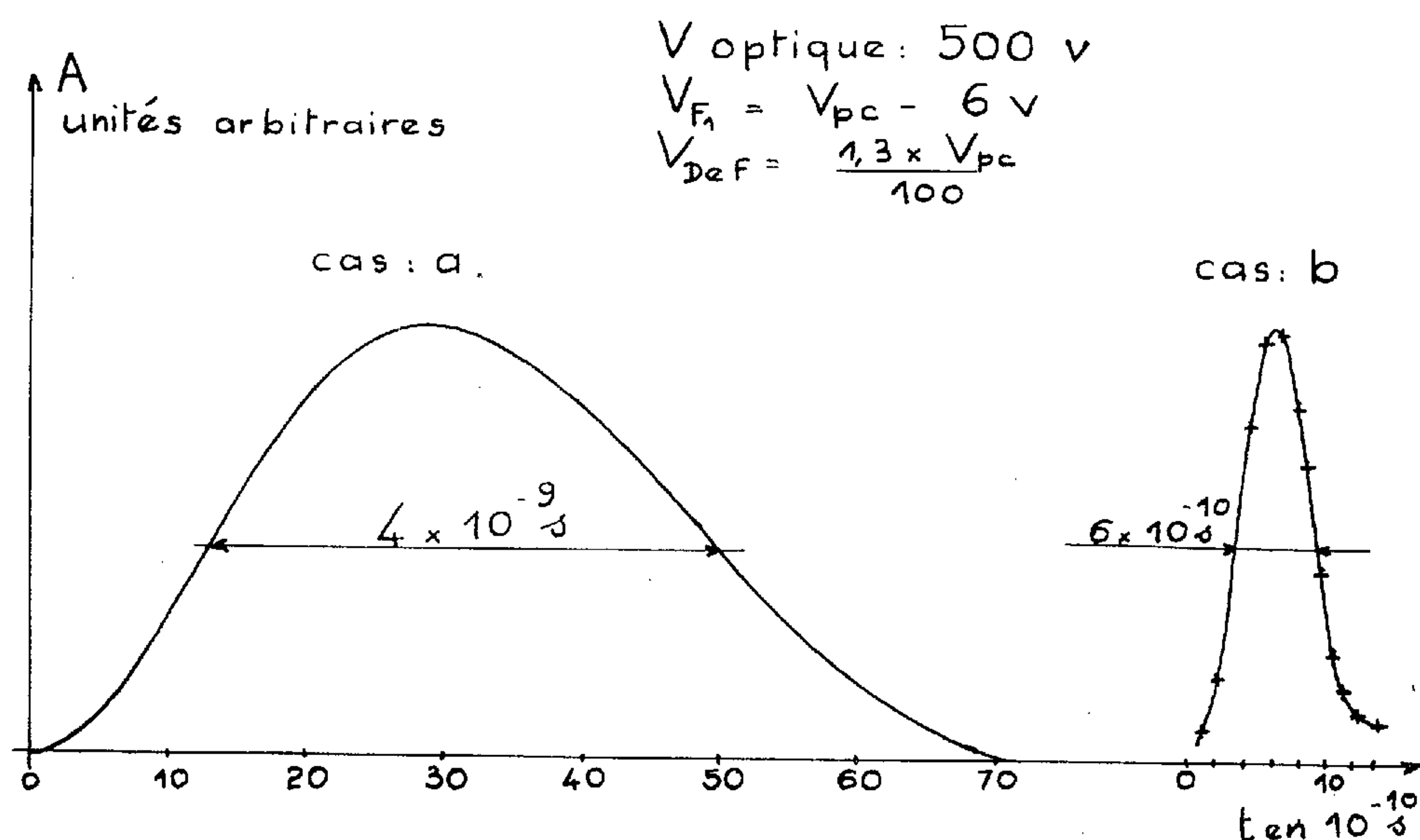
([3]) L. RACZY, *Comptes rendus*, 252, 1961 (à paraître).

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Chatillon, Lille.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur une nouvelle méthode d'étude des scintillations ultra-brèves.* Note (*) de M. **Yves Koechlin**, présentée par M. Francis Perrin.

Une nouvelle méthode d'étude des scintillations ultra-brèves est décrite. Elle consiste à déterminer la distribution des instants d'émission des photons de la scintillation par rapport à une époque origine définie de façon précise. L'utilisation du photomultiplicateur 56 AVP permet d'appliquer cette méthode à l'étude de la forme des scintillations avec une précision en temps de 0,27 ns.

On sait que dans le photomultiplicateur rapide 56 AVP Dario, l'impulsion anodique relative à un seul photoélectron présente une forme quasi gaussienne dont la largeur 2λ (entre inflexions) est supérieure à 2 ns ([1]). Il est alors très difficile de déterminer par l'analyse de l'impulsion anodique, la forme d'une scintillation dont la durée du front de montée (et même parfois la durée totale) est inférieure à cette valeur.



Tracé de l'impulsion lumineuse du relais Clare.
a. Impulsion anodique du photomultiplicateur.
b. Reconstitution par la méthode décrite.

On peut remarquer cependant que le temps écoulé entre l'émission d'un photoélectron et l'arrivée du centre de gravité du paquet d'électrons correspondant sur l'anode de ce photomultiplicateur, présente une dispersion statistique ε nettement inférieure à λ ([2]), ([3]). L'instant d'arrivée d'un photon ayant produit un photoélectron peut donc être défini avec une précision de l'ordre de ε.

La méthode présentée met à profit cette propriété pour déterminer la forme des scintillations ultra-brèves.

L'expression $i(t)$ de l'intensité lumineuse d'une scintillation est, à un facteur de normalisation près, identique à celle de la densité de probabilité pour un photon d'être émis avec un écart t par rapport à une époque origine définie dans la scintillation. Ainsi la détermination directe de la courbe de fréquence des écarts fait connaître la forme de la courbe $i(t)$ avec une résolution de l'ordre de ε.

Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental comporte deux photomultiplicateurs 56 AVP. L'impulsion anodique du premier photomultiplicateur, dont la photocathode est disposée de façon à recevoir une fraction importante de la scintillation, permet d'élaborer un signal définissant une époque origine.

Le gain du second photomultiplicateur est réglé à une valeur élevée pour rendre nettement décelable les impulsions anodiques correspondant à des photoélectrons individuels. Un diaphragme ne laisse arriver sur sa photocathode qu'un nombre très restreint de photons de la scintillation.

Le réglage du diaphragme est satisfaisant lorsque le photomultiplicateur a une probabilité faible de fournir une impulsion anodique par scintillation; la probabilité que l'impulsion anodique corresponde à plus d'un photoélectron est alors négligeable. L'écart entre son centre de gravité et l'époque origine est mesuré à l'aide d'un convertisseur temps-amplitude de résolution inférieure à 10^{-10}s.

La courbe de fréquence des écarts est tracée. Normalisée elle reproduit la forme de la scintillation. Il convient de remarquer que le résultat n'est pas perturbé par la présence de scintillations d'amplitudes différentes pourvu qu'elles soient de même forme. Si cette dernière est sujette à des fluctuations, le principe utilisé et la technique décrite définissent et déterminent la « forme moyenne » de la scintillation.

L'usage de filtres appropriés permet d'étudier la loi d'émission des photons pour différentes longueurs d'onde.

Nous avons appliqué cette méthode à la détermination de la forme $i(t)$ de l'étincelle de fermerture d'un relais Clare. Ce relais où l'étincelle éclate sous atmosphère comprimée d'hydrogène, est monté dans une structure coaxiale éliminant les réflexions de l'impulsion électrique. La durée de l'impulsion lumineuse est alors inférieure à la nanoseconde.

La figure 1 donne la courbe $i(t)$ obtenue : les temps de montée et de descente sont respectivement 0,3 et 0,4 ns. L'erreur sur la mesure de temps est de 0,27 ns, composition quadratique des erreurs apportées par le premier photomultiplicateur 0,1 ns et par le second 0,25 ns. A titre de comparaison nous avons porté sur la même figure la forme de l'impulsion anodique du premier photomultiplicateur observée à l'aide d'un oscilloscope rapide. On peut voir qu'elle est beaucoup plus longue que la courbe $i(t)$.

Nous appliquons actuellement cette méthode à l'étude, dans les scintillateurs, du temps de transfert de l'énergie entre les molécules primaires, excitées directement par la particule et les molécules secondaires dont on reçoit l'émission lumineuse sous forme de scintillation.

(*) Séance du 19 décembre 1960.

(1) Y. KOECHLIN, *Comptes rendus du Colloque international sur l'Électronique nucléaire*, Paris, 1958.

(2) G. PIETRI, *Comptes rendus du Colloque international sur l'Électronique nucléaire*, Paris, 1958.

(3) E. GATTI, *Nuclear Instrument and Methods*, 4, n° 4, 1959, p. 189.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Observation d'un déplacement de raie de résonance magnétique causé par l'excitation optique.* Note (*) de M. **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un déplacement de raie de résonance magnétique associé à des transitions virtuelles induites par une excitation optique a été observé expérimentalement.

Des effets de déplacement des raies de résonance magnétique causés par le pompage optique ont été étudiés théoriquement [1] dans deux Communications antérieures (I et II). Nous avons recherché et mis en évidence expérimentalement le déplacement associé à la différence des self-énergies de deux sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental en présence du rayonnement excitateur; déplacement dont l'expression établie dans I et II est $\Delta E' (A_{\mu\mu} - A_{\mu'\mu'})$ où $\Delta E'$, $A_{\mu\mu}$, $A_{\mu'\mu'}$ sont définis par (I, 3) et (I, 4).

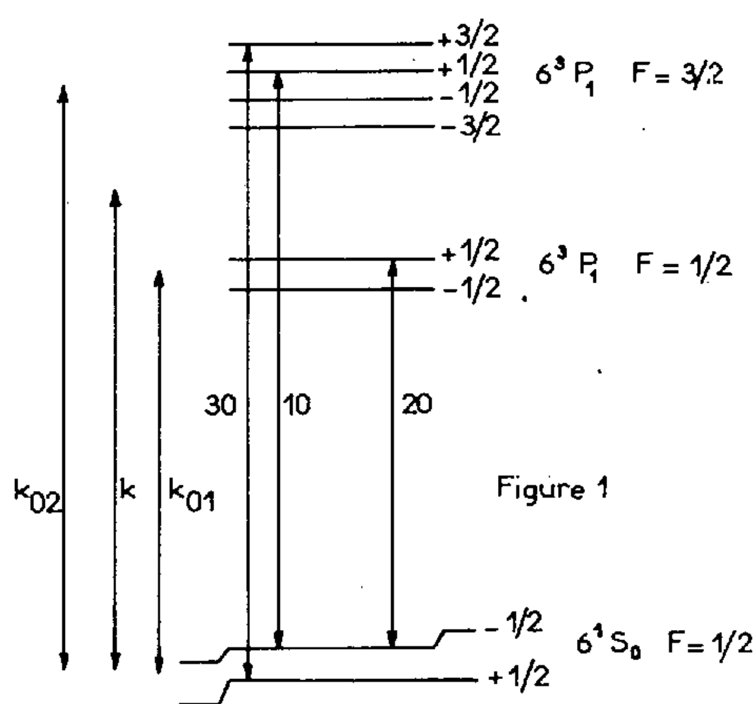


Fig. 1.

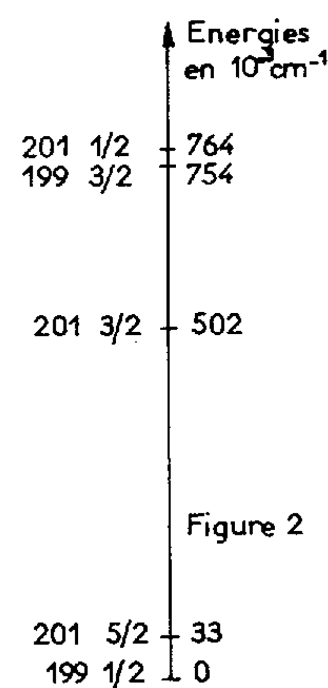


Fig. 2.

Considérons le cas de l'isotope ^{199}Hg éclairé par une source émettant une raie dont la polarisation est circulaire droite σ^+, et dont le nombre d'onde k est compris entre les nombres d'onde k_{01} et k_{02} (*fig.* 1) des deux composantes hyperfines de la transition $6\,^1S_0 - 6\,^3P_1$ de ^{199}Hg. La figure 1 représente les niveaux d'énergie; les nombres inscrits, les probabilités de transition optique qui ne sont autres que les $A_{\mu\mu}$.

Les transitions virtuelles vers le niveau $6\,^3P_1$, $F = 1/2$, sont caractérisées par $k - k_{01} > 0$. D'après (I, 3), $\Delta E'$ est positif et le déplacement, indiqué sur la partie droite de la figure 1, se fait vers le haut. Par suite de la polarisation circulaire droite, $A_{1/2,1/2} = 0$ et seul, le sous-niveau $-1/2$ est déplacé.

Pour les transitions virtuelles vers le niveau $6\,^3P_1$, $F = 3/2$, $k - k_{02}$, et par suite $\Delta E'$, sont négatifs : le déplacement, indiqué sur la partie gauche

de la figure 1, se fait vers le bas et est trois fois plus grand pour le sous-niveau $+ 1/2$ que pour le sous-niveau $- 1/2$ (rapport des probabilités de transition).

Ces deux effets conduisent donc tous deux à augmenter la séparation énergétique entre les deux sous-niveaux $\pm 1/2$ de l'état fondamental. Les conclusions sont inversées si au lieu d'opérer en excitation σ^+, on opère en σ^-. Les transitions virtuelles vers les autres niveaux excités ne déplacent pas la raie de résonance magnétique car $k - k_0$ et $\Delta E'$ ne varient plus alors d'une composante hyperfine à l'autre et, d'après les règles de somme sur les $A_{\mu\mu}$, les deux sous-niveaux $\pm 1/2$ sont déplacés de la même quantité.

L'expérience a été réalisée sur le montage de Cagnac ([2]). Des courbes de résonance magnétique de l'isotope ^{199}Hg pompé optiquement par une lampe à ^{204}Hg ont été tracées suivant les techniques habituelles. On opérait à une fréquence fixe de 5 kHz obtenue par démultiplication à partir d'un quartz de 100 kHz. Dans l'axe du champ magnétique et dans le sens opposé à celui du premier faisceau orientateur, nous avons disposé un deuxième faisceau : la lumière issue d'une lampe remplie de ^{201}Hg est concentrée sur la cellule de résonance après avoir traversé successivement un filtre à ^{199}Hg (constitué par une cellule cubique de 4 cm de côté remplie de cet isotope), un nicol et une lame quart-d'onde. Le rôle du filtre à ^{199}Hg est d'absorber toute fraction de la lumière du deuxième faisceau susceptible de provoquer des transitions réelles dans la cellule de résonance.

L'isotope ^{201}Hg a été choisi pour remplir la lampe du deuxième faisceau excitateur car on doit obtenir ainsi un déplacement particulièrement fort. On peut en effet, d'après (I, 3), étudier comment varie $\Delta E'$ en fonction de l'écart entre le centre k de la raie excitatrice et le centre k_0 de la raie d'absorption. En comparant $\Delta E'$ à l'élargissement $\Delta\nu_0$ que créerait la même intensité excitatrice si elle était centrée en k_0 et non plus en k, on trouve que $\Delta E'/\Delta\nu_0$, nul pour $k = k_0$, croît pour atteindre un maximum de l'ordre de 1 pour $k - k_0 \sim \Delta$ (Δ est la largeur de la raie excitatrice), puis décroît comme $\Delta/k - k_0$ pour $k - k_0 \gg \Delta$. D'après la figure 2, la composante 5/2 de ^{201}Hg est à une largeur Doppler de la composante 1/2 de ^{199}Hg, ce qui donne l'effet optimal; la composante 3/2 agit dans le même sens; la composante 1/2 dans le sens contraire, mais beaucoup plus faiblement parce qu'elle est trop proche de la composante 3/2 de ^{199}Hg et que son intensité dans la lampe est cinq fois plus faible que celle de la composante 5/2.

La figure 3 montre un exemple des courbes expérimentales obtenues. La courbe de résonance magnétique du centre est prise avec le deuxième faisceau masqué, celles de gauche (et de droite) en présence du deuxième faisceau polarisé σ^+ (et σ^-). Le déplacement vaut environ 0,4 Hz. Il a le bon signe : comme nous opérons à fréquence fixe, un déplacement vers les différences d'énergie plus grandes correspond à un déplacement vers

les champs plus bas. Il change de signe quand on passe de σ^+ à σ^-. Nous avons également vérifié qu'il n'y avait plus de déplacement quand on enlevait la lame quart-d'onde, c'est-à-dire quand on éclairait avec un mélange de σ^+ et σ^-. Enfin nous nous sommes assurés que le déplacement était proportionnel à l'intensité lumineuse.

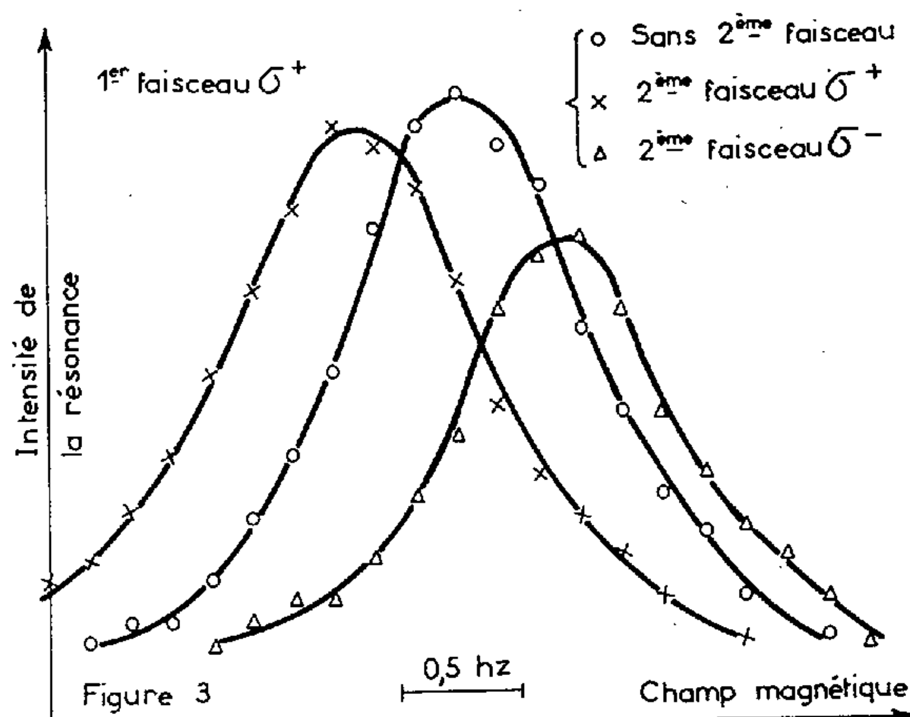


Fig. 3.

On remarque sur la figure 3 que l'intensité de la résonance est plus faible lorsque les deux faisceaux ont des polarisations opposées : σ^+ pour le premier, σ^- pour le deuxième. En effet, dans ce cas, les atomes sont accumulés par le premier faisceau dans le sous-niveau $+1/2$ et la vapeur est particulièrement absorbante pour toute fraction du deuxième faisceau susceptible de provoquer des transitions réelles et que le filtre à ^{199}Hg n'absorberait pas entièrement. D'où un affaiblissement de la détection de la résonance. Nous avons vérifié cette hypothèse en opérant avec des filtres à ^{199}Hg moins absorbants, ce qui augmente la dissymétrie. D'autre part, nous avons inversé le sens de la dissymétrie en pompant avec le premier faisceau en σ^- et non plus en σ^+.

L'expérience décrite dans cette Communication fait appel à la polarisation de la lumière pour déplacer de façon différente deux sous-niveaux Zeeman d'un même niveau hyperfin de l'état fondamental (inégalité des $A_{\mu\mu}$). On peut imaginer d'autres expériences où il n'est pas besoin de faire appel à cette propriété et où l'écart des deux niveaux est suffisamment grand pour que $\Delta E'$ varie de l'un à l'autre (cas des deux niveaux hyperfins d'un atome alcalin dans l'état fondamental).

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) J.-P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUDJI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 93 (I); 252, 1961, p. 255 (II).

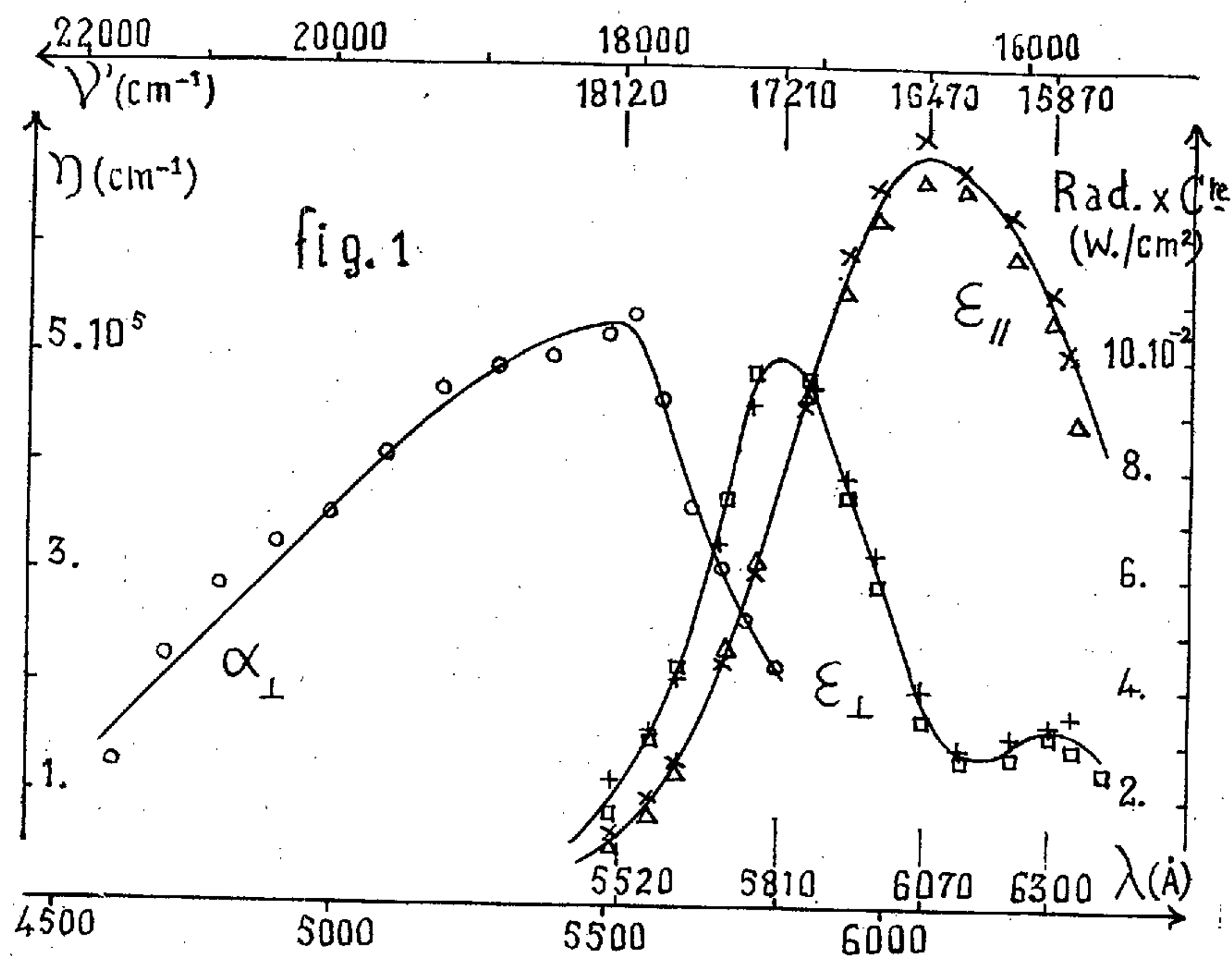
(2) B. CAGNAC et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 77; J. BROSSEL, *Year Book of the Phys. Soc.* (London), 1960, p. 1.

(Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence des cristaux de platocyanures de magnésium et de calcium.* Note de M. **Claude Moncuit**, transmise par M. Auguste Rousset.

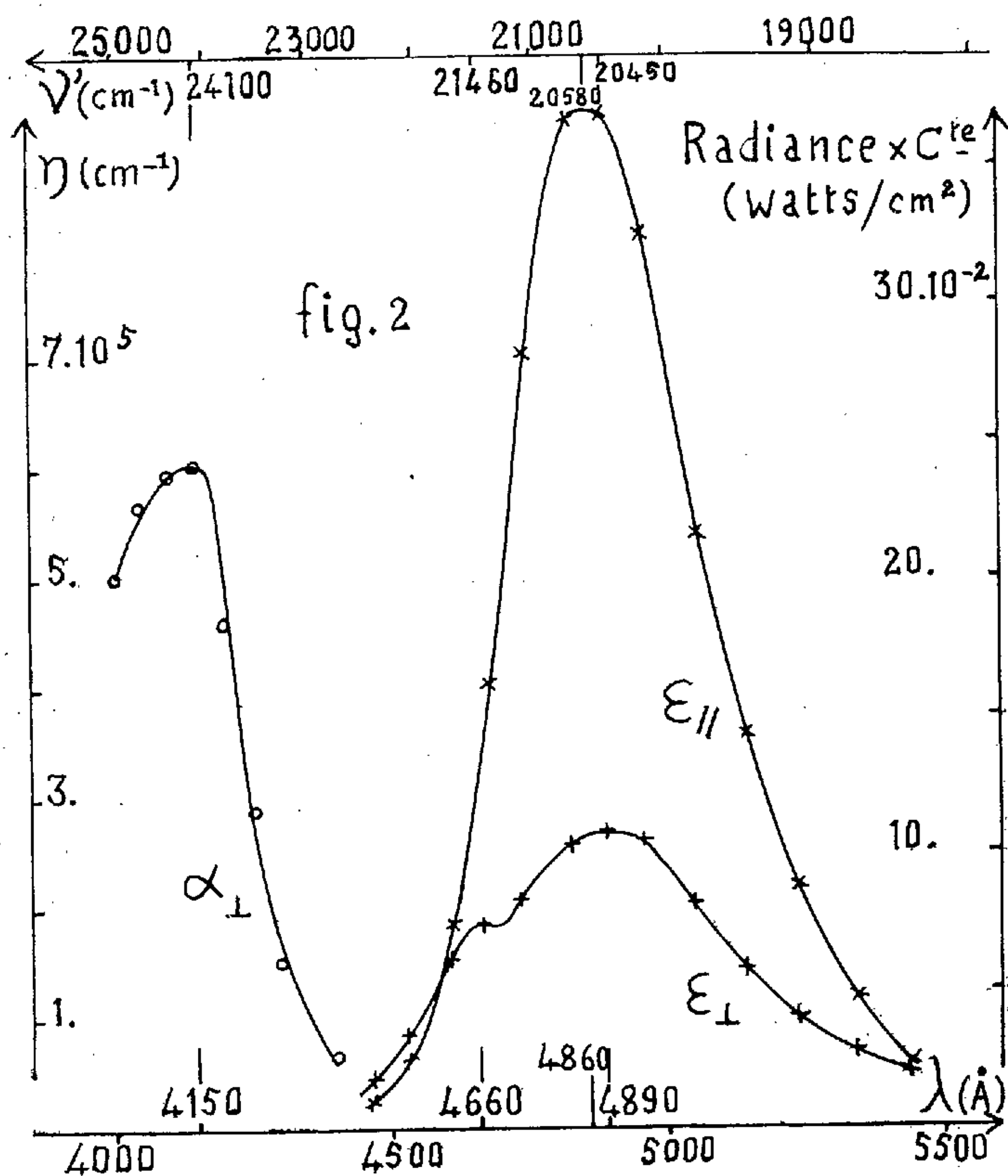
On donne les spectres de fluorescence de monocristaux, polarisée parallèlement ou perpendiculairement à une direction privilégiée du cristal, observée à la température ordinaire.

Des mesures du facteur de réflexion, dans la zone de réflexion sélective, ont permis de déterminer dans cette région les indices de réfraction et d'extinction de ces composés. Ces résultats, qui ont été publiés précédemment ([1]), ([2]), dénotent un dichroïsme très élevé; les vibrations parallèles à l'axe c, c'est-à-dire normales aux plans des ions $Pt(CN)_4^{=}$, étant très fortement absorbées. Les spectres d'émission de ces composés, correspondant à des vibrations polarisées parallèlement ou perpendiculairement à cette direction privilégiée, ont de même été étudiés.



Une face (100) du monocristal choisi, qui contient l'axe c, est orientée de façon que cet axe soit vertical. Elle est éclairée dans un plan horizontal, sous une incidence de l'ordre de 45°, par une lampe à vapeur de mercure. Ce rayonnement est filtré par un verre coloré afin de ne conserver que les radiations capables au mieux d'exciter la fluorescence (bleues, violettes et ultraviolettes pour le sel de magnésium, ultraviolettes pour le sel de calcium). Il n'est pas nécessaire d'employer une lumière monochromatique, car la longueur d'onde de la raie excitatrice influe sur le rendement de

la fluorescence, mais ne modifie pas la répartition spectrale, ainsi que je l'ai vérifié. Par contre, il est essentiel d'éviter que le cristal s'altère pendant la durée de l'expérience, ce qui modifierait considérablement le spectre d'émission. Ainsi, le platocyanure de magnésium est efflorescent et tend à se transformer en un sel jaune qui présente une fluorescence jaune-verdâtre, très différente de celle qui caractérise l'hydrate à 7 OH_2 étudié ici. On élimine ces sources d'erreur, d'une part en opérant toujours sur un cristal fraîchement poli, d'autre part en filtrant le rayonnement excitateur



par un verre « Aklo » qui absorbe l'infrarouge. Le flux émis par la surface cristalline, suivant une direction moyenne normale à celle-ci, est recueilli par une lentille qui rend les rayons parallèles. Ceux-ci traversent un prisme de Wollaston qui les sépare en deux faisceaux transportant l'un une vibration verticale, l'autre une vibration horizontale, et qui forment chacun sur la fente du spectrographe, grâce à une deuxième lentille, une image de la surface émettrice. Enfin, sur le trajet de chaque faisceau, on dispose une lame demi-onde pour une radiation moyenne de part et d'autre de laquelle s'étend le domaine de l'émission. Convenablement orientées, ces lames permettent d'obtenir deux vibrations parallèles qui seront traitées dans les mêmes conditions par le spectrographe et, par suite, les spectres qui correspondent à chacune de ces vibrations pourront être comparés [3]. La distribution de l'énergie dans ces spectres est déterminée par photo-

métrie photographique, en la comparant avec les spectres fournis par le rayonnement d'une lampe à filament de tungstène dont la température de couleur est connue.

L'émission polarisée parallèlement aux plans des ions $Pt(CN)_4^=$ est désignée par $\varepsilon_{\parallel}$, celle qui est polarisée suivant la normale à ces plans est désignée par $\varepsilon_{\perp}$. De même $\alpha_{\perp}$ représente les variations du coefficient d'absorption η, qui est égal à $4\pi k/\lambda$ (k, indice d'extinction) d'une vibration normale à ces plans.

Platocyanure de magnésium (*fig.* 1). — La fluorescence polarisée $\perp$ est jaune, celle qui est polarisée $\parallel$ est rouge. C'est ce qu'avait déjà observé R. W. Wood (4).

Les résultats que j'ai obtenus ici montrent en outre que les intensités des vibrations $\parallel$ et $\perp$ sont globalement du même ordre de grandeur L'émission $\parallel$ passe par un maximum à 6 070 Å (16 470 cm^{-1}). L'émission $\perp$ passe par deux maximums : l'un à 5 810 Å (17 210 cm^{-1}); l'autre, moins intense, vers 6 300 Å (15 870 cm^{-1}). Leur distance s'élève à 1 340 cm^{-1}, ce qui ne correspond pas à une fréquence de vibration de l'ion $Pt(CN)_4^=$. Le spectre d'absorption $\alpha_{\perp}$ empiète un peu sur le spectre d'émission. Son maximum se situe à 5 520 Å (18 120 cm^{-1}).

Platocyanure de calcium (*fig.* 2). — Dans les mêmes conditions d'excitation, la fluorescence est beaucoup plus forte (plus de 100 fois) que celle du platocyanure de magnésium. Quelle que soit la polarisation, la couleur est sensiblement la même, verte, mais l'émission polarisée $\parallel$ est la plus intense. L'émission $\parallel$ est maximale à 4 860 Å (20 580 cm^{-1}). L'émission $\perp$ passe par deux maximums : 4 660 Å (21 460 cm^{-1}) et 4 890 Å (20 450 cm^{-1}), d'intensité comparable. Ces maximums sont distants de 1 010 cm^{-1}, ce qui ne correspond pas, là encore, à une fréquence de vibration. Le spectre d'absorption $\perp$ est bien séparé du spectre d'émission. Son maximum a lieu pour 4 150 Å (24 100 cm^{-1}).

Les premiers résultats fournis par cette étude, à la température ordinaire, conduisent donc à penser que ces cristaux présentent tous deux un spectre d'émission comportant trois bandes, qui correspondent chacune à une transition électronique : deux dont le dipôle est parallèle à l'axe c du cristal, une dont le dipôle est perpendiculaire à cet axe.

(1) C. Moncuit, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2526.
(2) C. Moncuit, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1240.
(3) J.-P. Mathieu, *J. Phys. Rad.*, 8, 1937, p. 169.
(4) R. W. Wood, *Physical Optics*, 3e éd., New-York, 1934, p. 660.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

PHOTOCONDUCTIBILITÉ. — *Photoconductibilité du fluorogermanate de magnésium.* Note (*) de MM. **Georges Déjardin**, **Joseph Janin** et **Maurice Dailler**, transmise par M. Louis Néel.

La photoconductibilité du fluorogermanate de magnésium, préparé avec des matériaux de grande pureté (MgO, MgF_2, GeO_2), a été étudiée à l'aide d'un dispositif déjà décrit ([1]). Une couche mince (0,5 mm) du produit pulvérulent est déposée, par sédimentation, sur un disque métallique; elle est recouverte d'une grille qui en réduit la surface utile à 1,7 cm². Ces deux électrodes de nickel, montées dans une ampoule où l'on maintient un bon vide, sont soumises à une tension V variable de 0 à 280 V, la grille étant positive. Un dispositif électrométrique permet de mesurer le courant d'obscurité et de suivre les variations du courant obtenu en irradiant la substance à travers une glace de quartz scellée sur une ouverture de l'ampoule. Nous désignerons par *photocourant* la différence entre la valeur maximale ainsi observée et celle du courant d'obscurité qui, en moyenne, est de 5.10^{-14} A pour $V = 70$ V.

Le produit « vierge » (n'ayant subi aucune irradiation) est très faiblement photoconducteur sous l'action du rayonnement d'une lampe à mercure de 125 W (lampe Philips HPK 125, à enveloppe de quartz, fonctionnant à haute pression) placée à 35 cm de la couche; le photocourant est alors de l'ordre de 10^{-14} A ($V = 70$ V). Mais la photoconductibilité devient *beaucoup plus importante* si la couche a été irradiée *préalablement* à l'aide de la même source. Nous avons suivi le développement de la photoconductibilité avec la durée de l'irradiation précédant les mesures, cette irradiation étant effectuée en plaçant la lampe à 20 cm de la couche. Le photocourant, observé dans les conditions adoptées pour le produit vierge (35 cm, 70 V), augmente régulièrement, mais de moins en moins rapidement, et ne devient sensiblement constant qu'après une vingtaine d'heures d'exposition préalable au rayonnement. Sa valeur moyenne (quatre couches) est de 3.10^{-13} A lorsque la saturation est atteinte ([2]). La substance se trouve alors dans un état qui ne se modifie que très lentement après cessation de l'irradiation.

Le domaine spectral responsable de cette exaltation considérable de la photoconductibilité s'étend, vers les grandes longueurs d'onde, bien au-delà de 2 600 Å et peut-être dans le proche ultraviolet. Nous l'avons constaté en irradiant une couche vierge, pendant 30 h, avec le rayonnement filtré par une lame du verre « Corex D 9 700 », qui élimine les radiations de longueurs d'onde inférieures à 2 600 Å, et dont la transmission, qui s'élève progressivement, devient égale à 90 % à partir de 3 400 Å. Après avoir mesuré le photocourant (qui, dans les conditions indiquées précédemment, est de l'ordre de 10^{-13} A), nous avons procédé

à une deuxième irradiation de 25 h avec le rayonnement total de la lampe; il n'en est résulté qu'un accroissement de 50 % environ du photocourant.

Afin de reconnaître approximativement les radiations qui donnent naissance au photocourant, nous avons interposé successivement entre la lampe et la couche des filtres dont les seuils de transmission correspondent à des longueurs d'onde de plus en plus grandes, les mesures étant effectuées, pour V = 70 V, après une exposition de 20 à 30 h au rayonnement global de la source. Avec un verre « Vycor 7 910 », qui élimine les radiations extrêmes ($\lambda < 2\,200$ Å) et transmet 80 % de la radiation 2 537 Å, l'intensité du photocourant est réduite de moitié. Elle devient environ 25 fois plus faible avec la lame de « Corex D ». Les résultats obtenus avec d'autres filtres montrent que les radiations de longueurs d'onde supérieures à 3 000 Å n'excitent qu'une très faible fraction du photocourant observé avec le rayonnement total.

Nous avons construit les courbes $I = f(V)$ représentant, dans le cas du rayonnement non filtré, les variations du photocourant I avec la tension appliquée. Des grilles étalonnées, disposées sur la glace de quartz de l'ampoule, permettaient d'expérimenter avec des flux de même composition spectrale s'échelonnant dans des rapports connus. Pour les flux les plus intenses, la formule $I = kV^n$ est assez bien vérifiée, n étant un peu inférieur à l'unité. Lorsque le flux va en diminuant, on observe une saturation de plus en plus marquée. En coordonnées logarithmiques (pour I et V), on obtient alors deux segments de droite qui se coupent vers 50 V et dont les pentes diminuent en même temps que le flux. Il est probable que ce type de variation est lié à l'intensité du photocourant; en effet, avec des couches faiblement photoconductrices, la saturation se manifeste déjà très nettement pour les flux intenses. Si l'on considère les courbes des variations du photocourant en fonction du flux (V = Cte), on constate qu'il existe une saturation et que celle-ci est d'autant plus accusée que la tension appliquée est plus faible; l'emploi de coordonnées logarithmiques fait encore apparaître deux segments de droite.

Nous avons enfin relevé, au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur, le spectre de réflexion diffuse d'une couche vierge, puis de la même couche après l'avoir placée dans une enceinte vide et l'avoir soumise, à travers une fenêtre de quartz, à l'action prolongée du rayonnement global de la lampe à mercure. Après une exposition d'une vingtaine d'heures, la surface de la couche présente une *coloration brunâtre*. De 6 500 à 2 200 Å, le facteur spectral de réflexion diffuse de la couche irradiée est inférieur à celui de la couche vierge; l'absorption supplémentaire mise ainsi en évidence croît avec la durée de l'irradiation. La diminution *relative* du précédent facteur augmente régulièrement de 6 500 à 3 300 Å, ce qui explique la coloration; elle décroît ensuite et, pour les longueurs d'onde inférieures à 2 500 Å, l'absorption produite par l'irradiation n'est plus

sélective. Il est possible que l'exaltation de la photoconductibilité, qui résulte aussi d'une irradiation préalable de longue durée, soit liée à la formation de « centres de couleur ».

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) J. Janin et L. Cotton, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 580 et 246, 1958, p. 1536.

(2) Un accroissement du même ordre a été observé, dans les mêmes conditions, avec une couche de fluorogermanate contenant 0,2 % de manganèse.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la corrélation angulaire dans la réaction* $^9Be\,(n, 2n)\,^8Be$ *avec des neutrons de* 14 MeV. Note de M. **Hannes Jérémie**, transmise par M. Francis Perrin.

Dans la réaction $^9Be\,(n, 2n)\,^8Be$, les deux neutrons sortants sont émis vers l'avant d'une façon préférentielle.

La corrélation angulaire des deux neutrons sortants dans la réaction $^9Be\,(n, 2n)\,^8Be$ pour une énergie du neutron incident de 14 MeV a été mesurée grâce au dispositif suivant :

Un faisceau de neutrons en coïncidence a été défini à l'aide des particules α de la réaction de formation de neutrons utilisée : $d\,(T, \alpha)\,n$.

Dans ce faisceau a été placé un diffuseur cylindrique de ^9Be ($\varnothing = 5 \times 5$ cm), et hors du faisceau, à une distance de 15 cm du diffuseur, deux compteurs

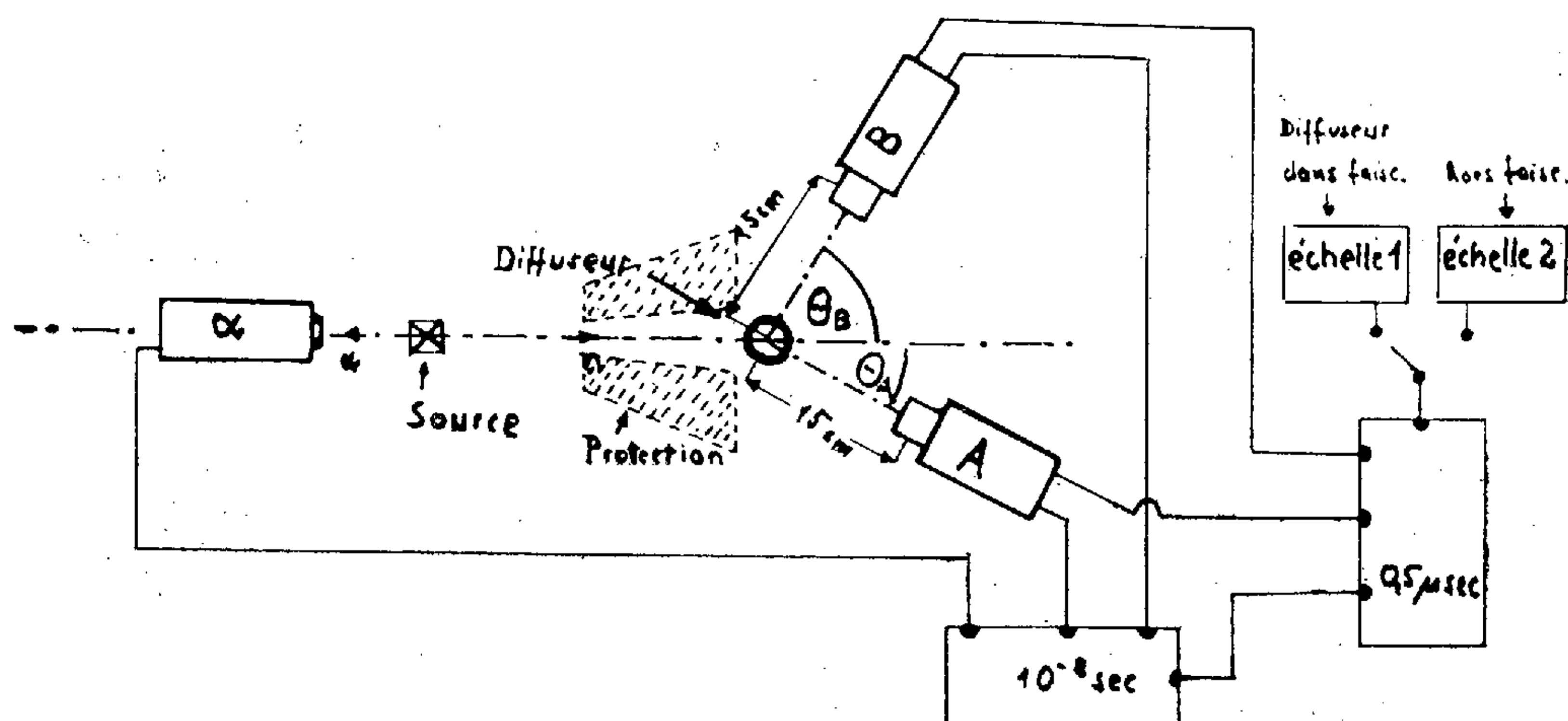


Fig. 1.

à scintillation avec des cristaux plastiques (5 × 5 cm) détectaient les neutrons sortants.

Cette géométrie bien que mauvaise, a été nécessaire pour obtenir suffisamment d'évènements. Une coïncidence triple de résolution 10^{-8} s comptait les évènements simultanés dans les trois compteurs : α, neutron A et neutron B (*fig.* 1).

Un seuil de 1,8 MeV pour les compteurs de neutrons a été imposé à l'aide d'une coïncidence lente (résol. 5.10^{-7} s). Une protection de plomb devant chaque compteur de neutrons réduisait le nombre des coïncidences fortuites.

L'accélérateur de deutons de 150 keV, devant fournir un flux de 5.10^{-8} neutrons/4 π s n'était pas suffisamment stable. C'est pourquoi il a

fallu construire un dispositif automatique qui faisait pivoter le diffuseur de ^{9}Be régulièrement toutes les 3 mn de telle sorte qu'il se trouvait alternativement dans le faisceau et hors du faisceau.

Ainsi une seule expérience donnait en même temps le taux de comptage avec et sans diffuseur.

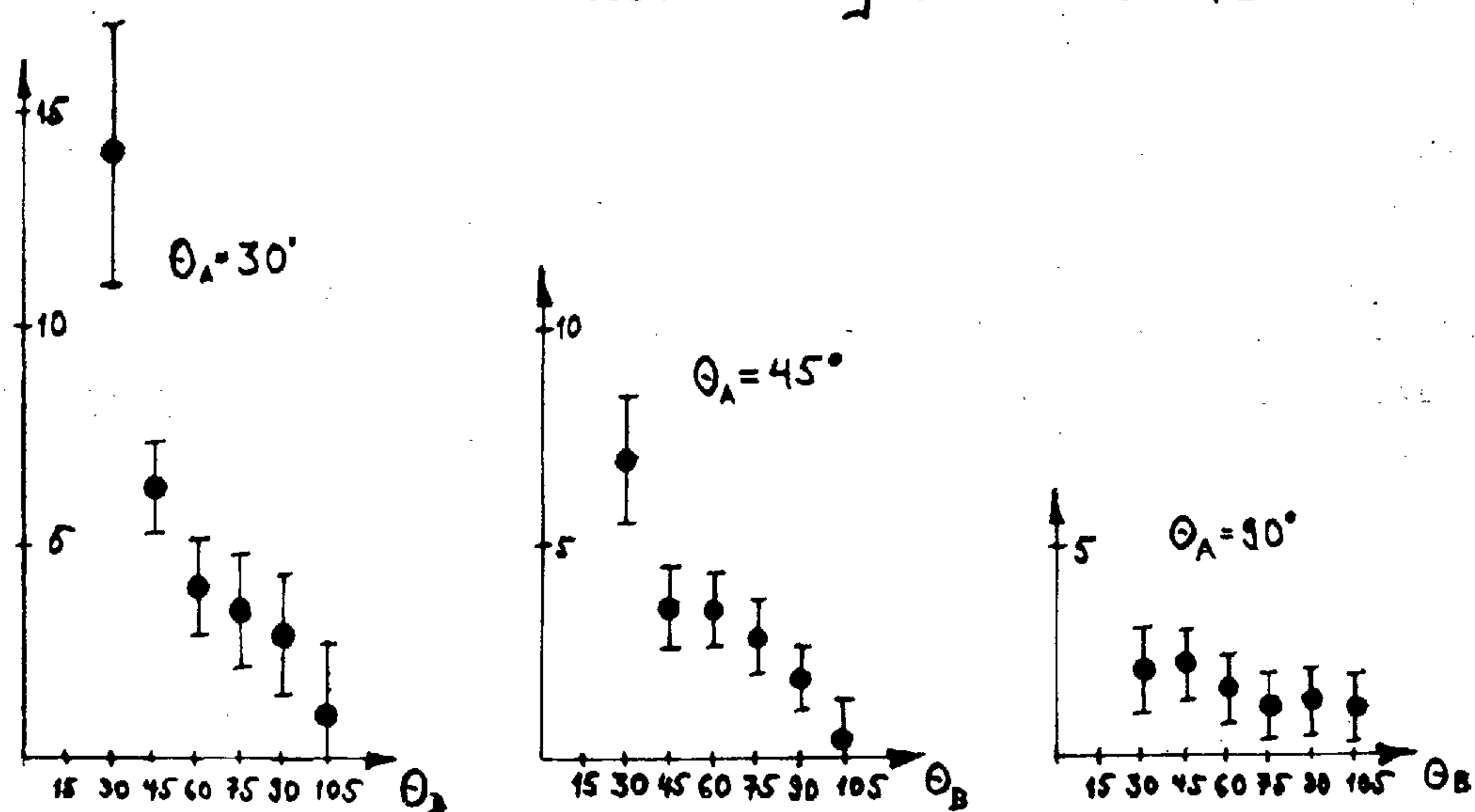


Fig. 2.

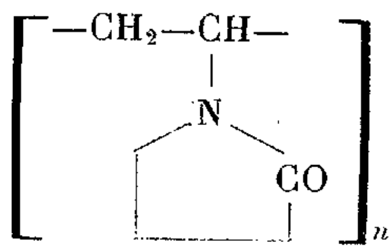
Comme dans la réaction étudiée la section efficace $(n, n'\gamma)$ est négligeable, les coïncidences triples observées sont dues à la réaction $(n, 2n)$. La figure 2 montre les résultats obtenus pour trois angles (30, 45 et 90°) du compteur A.

On voit que la corrélation devient de plus en plus asymétrique quand l'angle du compteur A diminue. (Les angles indiqués sont toujours les angles des compteurs avec le faisceau.) L'interprétation doit donc faire appel à un calcul d'interaction directe.

CHIMIE-PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude spectrophotométrique de l'association iode-polyvinylpyrrolidone.* Note (*) de MM. **Jean Néel** et **Bernard Sébille**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition d'une solution aqueuse d'iode et d'iodure de potassium à une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone provoque l'apparition d'une coloration rouge. Ce phénomène est précisé par une étude spectrophotocolorimétrique complète.

La polyvinylpyrrolidone



réagit avec les solutions iodo-iodurées (réactif de Lugol) en donnant une coloration rouge. Cet effet est souvent cité comme caractère analytique de ce polymère, susceptible d'être utilisé éventuellement comme méthode de dosage colorimétrique [1], [2].

G. Oster et E. H. Immergut [3] ont étudié cette réaction et ont mis en évidence une augmentation de la constante d'extinction de la bande caractéristique de l'ion I_3^- à 290 mμ par suite de l'addition de polyvinylpyrrolidone.

Nos propres observations concernant ce phénomène nous ont conduits aux conclusions suivantes :

— Le spectre d'absorption des solutions aqueuses d'iode et d'iodure de potassium présente, dans l'ultraviolet deux maximums situés respectivement à 290 et 350 mμ.

— L'addition de polyvinylpyrrolidone provoque une modification qui ne peut être réduite à une variation de la constante d'extinction du réactif initial à 290 mμ.

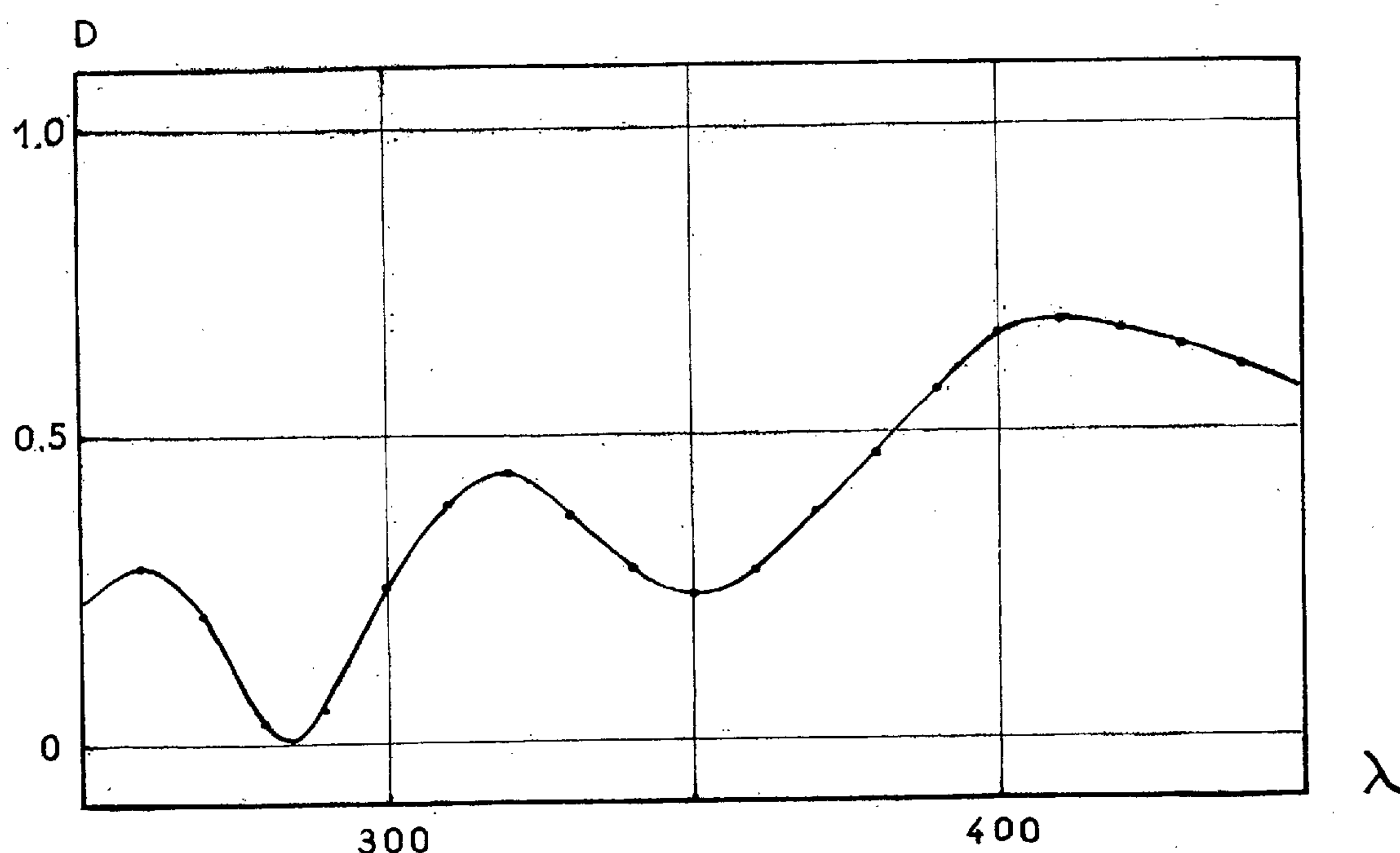
— Par rapport à l'eau pure, le spectre d'absorption des solutions aqueuses iode-iodure-polyvinylpyrrolidone présente deux maximums dont les longueurs d'onde sont 290 et 350 mμ. Les densités optiques sont généralement supérieures à celles des solutions iode-iodure de même concentration.

— La comparaison directe des intensités transmises par deux cellules contenant, l'une la solution iode-iodure-polymère et l'autre le réactif iodo-ioduré de même titre en produits minéraux met en évidence une densité optique généralement positive de la cellule contenant le polymère. La variation de celle-ci en fonction de la longueur d'onde présente deux maximums situés, l'un entre 310 et 320 mμ, l'autre entre 400 et 420 mμ et deux minimums à 290-300 mμ et 340-350 mμ (*figure*).

— De ces deux dernières constatations il résulte que la densité optique d'une solution de polyvinylpyrrolidone dans le réactif iodo-ioduré, mesurée

en prenant ce dernier comme référence, est égale à la différence entre l'absorption propre d'une association iode-polymère et celle qui correspond à la quantité de réactif fixé au cours de l'établissement de l'équilibre. On explique ainsi de façon simple la présence des deux minimums dans les régions qui correspondent à l'absorption la plus forte de I_3^- et le fait que les positions de ceux-ci, ainsi que celles des maximums varient légèrement (le spectre obtenu étant en réalité une différence entre deux spectres).

— Il s'ensuit que l'intervalle de fréquences le plus favorable pour un étalonnage de la densité optique en fonction de la concentration en poly-



Densité optique D = log I_0/I en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en millimicrons.

Témoin : Réactif colorimétrique obtenu, au moment de l'emploi, en diluant 13,2 g de solution iodo-iodurée (iode, 1 g; iodure de potassium, 2 g; eau, quantité suffisante pour faire 300 cm³) à 1 l par du tampon acétique (0,5 mole CH_3CO_2H par litre, 0,5 mole CH_3CO_2Na par litre).

Solution : Le témoin, additionné de polyvinylpyrrolidone à la concentration de $60,8.10^{-6}$ g/cm³.

Épaisseur des cuves : 5 mm.

On remarquera que, dans ces conditions particulières, la densité optique à 290 mμ est presque nulle. La constante d'extinction $k_{420} = 35\,200$ cm².g⁻¹ est relative à un réactif colorimétrique plus concentré (15 cm³ de solution iodo-iodurée dilués à 1 l par du tampon acétique).

mère est situé vers 420 mμ. Dans cette région en effet, l'absorption du réactif est faible et celle de l'association iode-polymère est encore suffisante. Dans les conditions où nous avons opéré ([4]), et en utilisant des cuves de 10 mm d'épaisseur, ces deux grandeurs sont proportionnelles jusqu'à une densité optique égale à 1 qui correspond à une concentration de $28,4.10^{-6}$ g/cm³. La constante d'extinction est 35 200 cm².g⁻¹.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) R. LEFAUX, *Toxicologie des composés macromoléculaires*, Masson et Cie, Paris, 1952, p. 29.

(2) M. ARNOUX et A. CALLANDRE, *Ann. Pharm. Fr.*, 9, 1951, p. 699.

(3) G. OSTER et E. H. IMMERGUT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1393.

(4) J. NÉEL et B. SÉBILLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie,* 10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Ordre et énergie d'activation de la réaction d'oxydation du benzène en phase vapeur.* Note de MM. **Jean Drillat** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constantes cinétiques de la réaction $C_6H_6 + O_2$ en phase gazeuse ont été déterminées à partir des mesures des périodes d'induction de la réaction lente sur les enregistrements de la variation de pression en fonction du temps.

Dans une précédente Note [1] nous avons donné les résultats obtenus par la méthode du courant gazeux permettant le dosage des produits de la réaction pour différents débits. Pour obtenir les constantes cinétiques de la réaction dans des conditions expérimentales comparables, nous avons effectué des enregistrements de pression dans le cas où la paroi du réacteur est saturée par les réactifs. Pour cela nous avons lavé le réacteur pendant 10 mn avec le mélange réactionnel avant de l'isoler par la fermeture

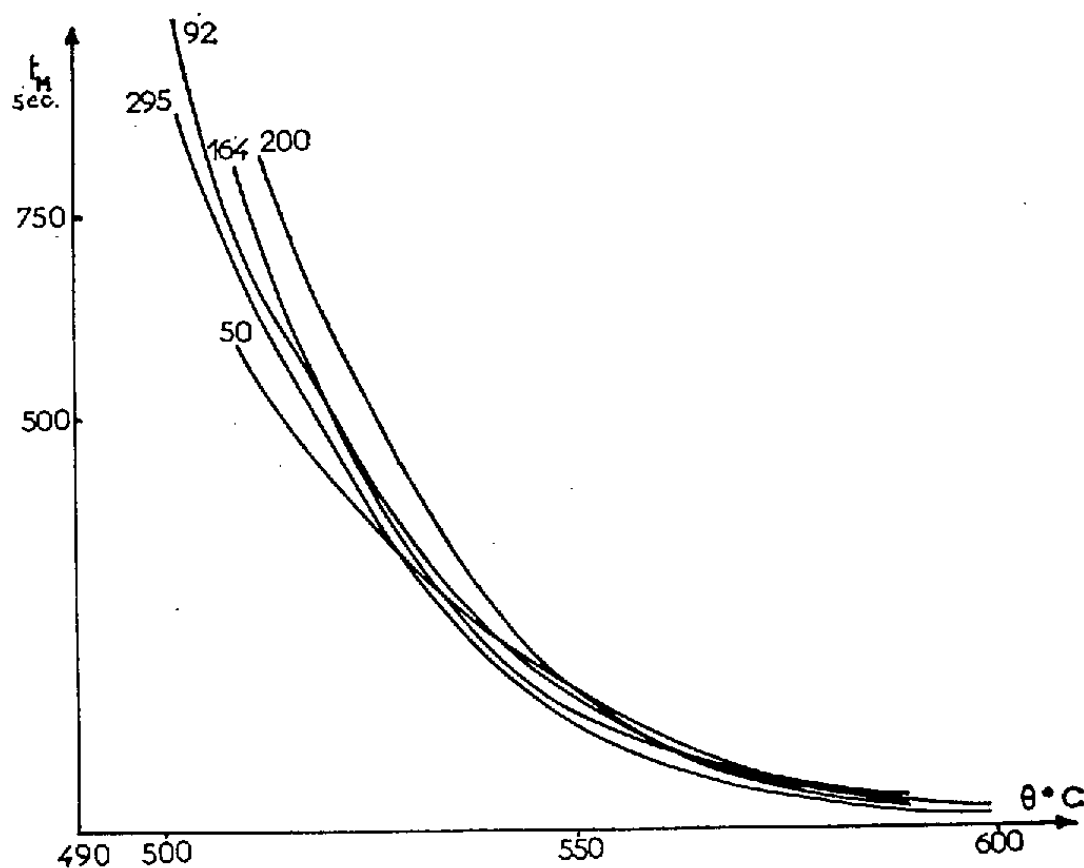


Fig. 1.

de deux robinets situés en amont et en aval. Ce temps est nécessaire à la reproductibilité des mesures. La variation de la pression à l'intérieur du réacteur ainsi isolé est enregistrée à l'aide d'une capsule manométrique de type Beaudouin. Dans ces conditions nous avons déterminé ce qu'on peut appeler la période d'induction, t_M, de la réaction. Cette grandeur est égale au temps qui s'écoule entre la fermeture des robinets et l'obtention du maximum de la vitesse. Une correction a été apportée pour tenir compte du temps moyen de séjour des gaz dans le réacteur avant la fermeture des robinets. On peut noter qu'il ne se produit pratiquement pas de réaction pendant le lavage pour les débits utilisés.

Les mesures de t_M ont été faites à pression de benzène constante (*fig.* 1)

et à pression d'oxygène constante (*fig.* 2). En appliquant la relation

$$\varphi . t_M = \text{Cte},$$

où φ est le facteur de ramification et que Ben-Aïm [2] a montré être valable pour les réactions lentes, on obtient un ordre de réaction égal à 1 par rapport au benzène et un ordre mal défini et augmentant avec la température par rapport à l'oxygène. La variation de t_M en fonction de la température permet de déterminer l'énergie d'activation, E, de la réaction. Nous avons obtenu la valeur $E = 56 \pm 5$ kcal/mole.

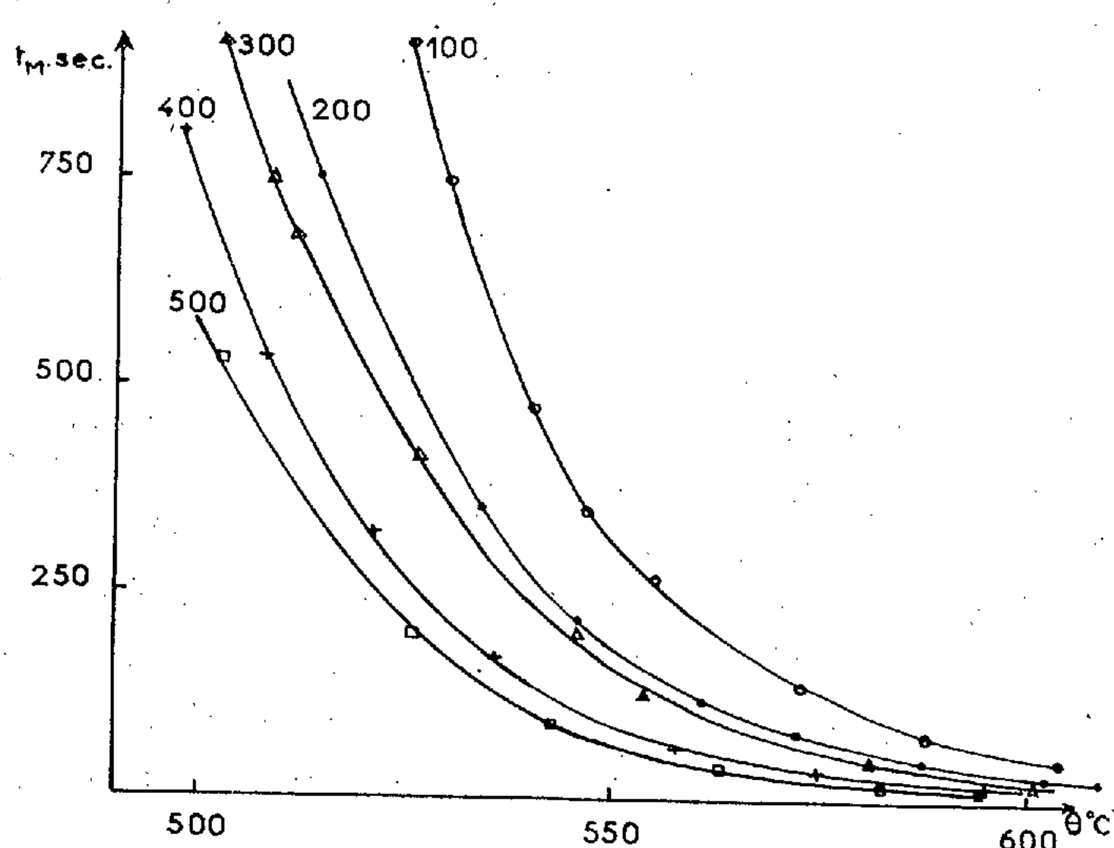


Fig. 2.

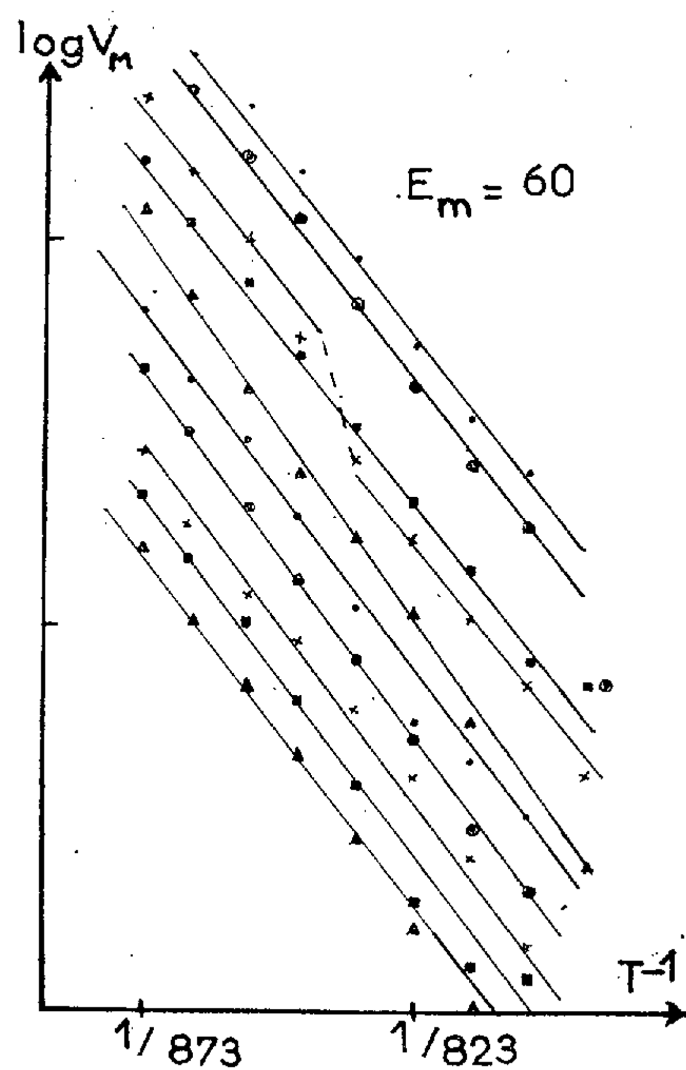


Fig. 3.

Nous avons effectué une autre série de mesures après avoir garni intérieurement le réacteur de perles de silice. Nous avons, dans ce cas, obtenu des valeurs peu différentes des précédentes, soit : un ordre égal à 0,8 par rapport au benzène, un ordre mal défini et croissant avec la température par rapport à l'oxygène et une énergie d'activation $E = 60 \pm 5$ kcal/mole. La figure 3 représente l'influence de la température sur la vitesse maximale, V_M, de la réaction.

Il faut remarquer qu'avec le réacteur garni de perles de silice les valeurs de t_M sont plus élevées que lorsqu'il n'en contient pas. Ceci correspond à des valeurs plus faibles du facteur de ramification, φ. On peut interpréter cette différence à partir de la relation suivante, établie par Ben-Aïm et Lucquin ([3]) pour le facteur de ramification d'une réaction en chaînes :

$$\varphi = \varphi_n - \varphi_d.$$

où φ_n est le facteur de ramification de la réaction uniquement en phase gazeuse et φ_d un terme de diffusion faisant intervenir la destruction des centres actifs à la paroi. Dans le cas d'un réacteur garni, le terme φ_d augmente de façon importante avec le remplissage. En effet, φ_d varie comme $1/d^2$, d étant le diamètre du réacteur. Le remplissage a pour effet de diminuer le diamètre efficace du réacteur pour la diffusion des centres actifs vers la paroi. D'après les dimensions du réacteur et des perles de silice utilisées, nous avons évalué φ_d dans le cas du réacteur garni et dans le cas du réacteur vide. Les résultats obtenus permettent d'expliquer la diminution de φ à partir de l'augmentation de φ_d.

(1) J. Drillat et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2359.
(2) R. Ben-Aïm, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(3) R. Ben-Aïm et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 649.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le chlorure de sélénodithiazyle*, $Cl_5(SeS_2N_2)$. Note de M. **Henri Garcia-Fernandez**, présentée par M. Paul Pascal.

Le chlorure de sélénodithiazyle, $Cl_5(S_2N_2Se)$ a été préparé par réaction entre le sulfure d'azote solide, S_4N_4, et le monochlorure de sélénium, Cl_2Se_2, en opérant à 40° et en utilisant le chlorure de thionyle comme solvant. Il représente, dans la série séléniée, le composé correspondant au chlorure de thiodithiazyle, $Cl(S_2N_2S)$. Il présente des analogies avec le chlorure de thiotrithiazyle, $Cl(S_3N_3S)$ de Demarçay et possède vraisemblablement une structure cyclique, comme les composés correspondants de la série thiothiazyle.

Nous avons décrit, dans une Note précédente [1], la formation du sel de Demarçay $Cl(S_4N_3)$ par réaction à 40°, entre le sulfure d'azote, S_4N_4 et le chlorure de sélénium, Cl_2Se_2; on opère au sein d'un solvant organique inerte comme le tétrachlorure de carbone :

$$\text{(A)}\qquad 2S_4N_4 + Cl_2Se_2 \rightarrow 2(S_4N_3)Cl\downarrow + 2Se\downarrow + N_2\uparrow.$$

Le précipité mauve obtenu est un mélange de sélénium hexagonal et de microcristaux de sel de Demarçay ainsi que l'analyse radiocristallographique l'a révélé.

Si l'on remplace le Cl_4C par un solvant comme le chlorure de thionyle Cl_2SO, la réaction est différente. Le précipité de sélénium n'apparaît pas, mais de fines aiguilles très allongées, souvent groupées en balai, se forment. Ce composé est défini; sa molécule contient de l'azote, du soufre, du chlore et aussi du sélénium. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement de SO_2 :

$$\text{(B)}\qquad S_4N_4 + Cl_2Se_2 + 4Cl_2SO \rightarrow 2(SeS_2N_2)Cl_5\downarrow + 2SO_2\uparrow + 2S.$$

Obtention. — I. Sur une solution de 9 g de cristaux de S_4N_4 pur dans 200 ml de Cl_2SO chauffée à 40°, on verse goutte à goutte et en agitant, une solution de 12 g de Cl_2Se_2 dans 50 ml de Cl_2SO; on laisse refroidir et après 12 h de repos on recueille le précipité volumineux constitué par un enchevêtrement de fines aiguilles. On sépare par centrifugation et on lave abondamment au Cl_4C sec. Puis on sèche sous vide à 40° et l'on obtient alors 23 g de produit. Rdt 67 %.

II. Ce corps peut aussi être préparé par une autre réaction qui montre son étroite parenté chimique avec le sel de Demarçay [1] ou chlorure de thiotrithiazyle $Cl(S_4N_3)$: on fait réagir à 40° une solution de chlorure de thiotrithiazyle dans le Cl_2SO avec le tétrachlorure de sélénium Cl_4Se en solution dans le même solvant. Du sulfure d'azote liquide se forme en même temps. Rdt 14 % :

$$\text{(C)}\qquad 2Cl(S_4N_3) + 2Cl_4Se \rightarrow 2Cl_5(SeS_2N_2)\downarrow + S_4N_2.$$

A. $(S_2N_2Se)Cl_5$

I.	d Å
F	5,67
F	4,90
mF	3,82
fa	2,96
mfa	2,84
F	2,46
mF	2,20
mfa	1,901
F	1,748
fa	1,670
fa	1,642
tfa	1,496
mfa	1,428
tfa	1,387
tfa	1,284
tfa	1,235
mfa	1,202
tfa	1,142
mF	1,108
fa	1,082
tfa	1,040
mfa	1,013
tfa	0,996
mfa	0,960
fa	0,923
mfa	0,878
mfa	0,867
mfa	0,829
fa	0,796

B. $(S_3N_3S)Cl$

I.	d Å
tfa	8,41 / 7,62
tfa	6,10 / 5,70
mo	5,33
	4,97
mo	4,71
	4,57
fo	4,32
mo	4,03
fo	3,86
fo	3,55
fa	3,45
fa	3,34
fo	3,22
fo	3,16
mo	3,07
fa	2,93
fo	2,75
fa	2,66
mo	2,23
mo	2,10
mo	1,93
mo	1,733
mo	1,583

C. $SeCl_4$

I.	d Å
F	7,79
F	5,45
mo	4,38
mF	4,05
fo	3,236
fa	2,773
mfa	2,557
mfa	2,359
F	1,782
F	1,483

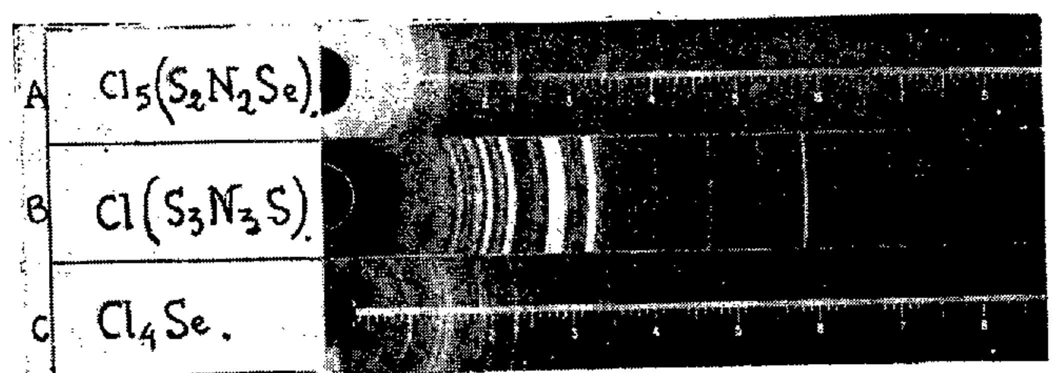


Fig. 1.

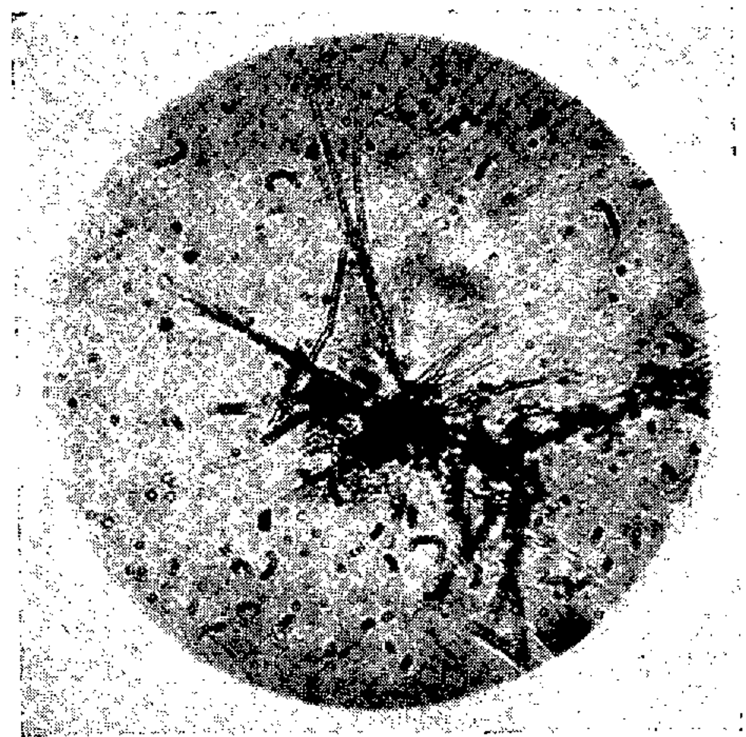


Fig. 2.

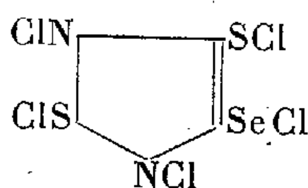
Analyse. — $Cl_5 (SeS_2N_2)$, calculé %, N 8,06; Se 22,66; S 18,40; Cl 50,88; trouvé %, N 8,21; Se 22,80; S 18,26; Cl 50,67.

Propriétés. — Fines aiguilles jaune clair, très allongées et souvent par groupes de 3 à 5 en balai (*fig.* 2); hygroscopiques et très solubles dans l'eau; peu solubles dans le chlorure de thionyle et l'acétonitrile et insolubles dans les autres solvants organiques. Dans ses solutions récentes dans l'eau, on peut déceler l'ion Cl^- par ses réactifs habituels. Densité, 1,726; F 74,3° C.

Ses solutions dans l'eau glacée sont limpides et d'une couleur jaune foncé; elles se conservent quelque temps mais se troublent par la suite, prennent une couleur orange et déposent lentement du sélénium rouge finement divisé. La liqueur provenant de l'hydrolyse alcaline séparée du sélénium par filtration contient les ions $S^=$ et $S_2O_3^=$, c'est-à-dire le soufre sous deux degrés d'oxydation, et aussi l'ion chlore Cl^-. La chaleur le décompose vivement vers 200°; en Se, S, S_4N_4 et S_4N_2.

Radiocristallographie. — L'étude aux rayons X de $(SeS_2N_2) Cl_5$ par la méthode de Debye-Scherrer montre un diagramme fourni (*fig.* 1 A) et permet d'établir son individualité chimique.

La comparaison de ce diagramme (*fig.* 1 A) avec celui du S_4N_3Cl (*fig.* 1 B) fait ressortir certaines analogies entre ces deux corps. Ces analogies ajoutées aux renseignements analytiques déjà recueillis permettent d'envisager une représentation cyclique ([2]), ([3]), ([5]) :



([1]) E. DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 91, 1880, p. 854 et 1066.
([2]) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Paris, 3, 1933, p. 345.
([3]) W. MUTHMANN et E. SEITER, *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, 1, 1891, p. 677.
([4]) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3181.
([5]) R. OTTO, *Dissertation*, Heidelberg, 1958.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Service de Chimie, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les hydrates de l'orthophosphate neutre d'aluminium.* Note (*) de M. **Ferdinand d'Yvoire**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation de variscite, de métavariscite et de nouveaux hydrates de Al PO_4. La déshydratation de ces composés à basse température conduit à des formes nouvelles de Al PO_4, susceptibles de se réhydrater en donnant soit l'hydrate initial, soit des hydrates nouveaux.

Le seul hydrate de $AlPO_4$ caractérisé de façon certaine dans le système Al_2O_3-P_2O_5-H_2O est $AlPO_4.2H_2O$ [1]. Il en existe deux variétés : la variscite et la métavariscite. Dans le but de préciser les conditions de leur formation, nous avons procédé à la série d'expériences suivante : une solution d'alumine dans l'acide phosphorique de rapport $P_2O_5/Al_2O_3 = 2,7$ et de concentration en Al_2O_3, c_0, comprise entre 0,15 et 100 g/l, est maintenue à ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant; on suit sur des prélèvements l'évolution du précipité.

Selon la valeur de c_0, la phase solide à l'équilibre est : *a.* de la variscite, pour $c_0 < 0,15$ ou $c_0 < 3$ g/l, suivant les conditions opératoires; *b.* de la métavariscite, pour $c_0 > 50$ g/l; *c.* un mélange des deux formes pour 0,15-3 g/l $< c_0 < 50$ g/l.

La formation de variscite est précédée de celle de phases métastables : un précipité amorphe de rapport $P_2O_5/Al_2O_3 > 1$, puis des hydrates de $AlPO_4$, H_1, H_2 et H_3. Ceux-ci apparaissent et disparaissent successivement mais sont rarement présents à l'état pur; chacun d'eux peut ne se former qu'en faible quantité ou manquer totalement.

En précipitant une solution concentrée d'alumine dans l'acide phosphorique ($c_0 = 100$ g/l) par une solution bouillante de potasse 0,1 N ($K_2O/Al_2O_3 = 1,5$) et en maintenant plusieurs jours à l'ébullition, nous avons obtenu un autre hydrate, H_4, et de la variscite.

La teneur en eau des nouveaux hydrates n'a été déterminée avec précision que dans le cas de H_3, qui est $3AlPO_4.5H_2O$ (*voir* tableau).

Au microscope, les différentes espèces se présentent comme suit. H_1 : aiguilles à extinction droite et allongement positif; H_2 : bâtonnets terminés par des houppes; H_3 : prismes courts ou plaquettes à six ou huit côtés; H_4 : plaquettes carrées polycristallines; variscite : sphérulites et cristaux à section losangique (2 à 10 μ); métavariscite : minuscules fibres à signe d'allongement positif.

La déshydratation de ces composés présente les caractères suivants :

a. lors de chauffages à température croissante (150°/h), elle a lieu à basse température : entre 20 et 180°; seul H_4 se déshydrate à température plus élevée, vers 250°;

b. la déshydratation de H_2, H_3, de la variscite et de la métavariscite par chauffage modéré ou à la température ambiante en présence de P_2O_5

conduit à des formes : A, B, C, D, E, de $AlPO_4$ différentes des formes classiques de type quartz, tridymite et cristobalite; ces variétés nouvelles sont généralement susceptibles de se réhydrater en donnant soit l'hydrate primitif, soit un nouvel hydrate; la réhydratation demande des temps variables : de quelques heures à plusieurs mois. Par chauffage, les variétés nouvelles de $AlPO_4$ se transforment en variétés classiques.

Relations entre les hydrates et les formes anhydres de $AlPO_4$.

Hydrates.			Formes anhydres		
$\frac{H_2O}{AlPO_4}$.	Symbole.		nouvelles.		classiques (*).
2	MV	20° (P_2O_5) ou 70-120° $\rightleftarrows$	A	450° $\rightarrow$	Trid.
2	V	100-200° $\rightarrow$			Qtz. Trid., Crist.
		20° (P_2O_5) ou 80-100° $\rightleftarrows$	B	400° $\rightarrow$	Trid. (+ Crist.)
$\sim$ 1	H_5	110° $\rightleftarrows$			
$\frac{5}{3}$	H_3	100-180° $\rightleftarrows$	C		
			$\downarrow$ 200°		
$\sim \frac{3}{2}$	H_6	110° $\rightleftarrows$	D	600 ... 800° $\rightarrow$	Trid. + Crist.
$\sim \frac{4}{3}$	H_2	20° (P_2O_5) $\rightleftarrows$	E		
		110° $\rightarrow$			Trid.
$\geqq$ 2	H_1	110° $\rightarrow$			Trid.
$\sim$ 1,2	H_4	250° $\rightarrow$			Crist.

(*) Abréviations : Qtz, quartz; Trid., tridymite; Crist., cristobalite.

Les résultats particuliers à chaque hydrate sont résumés dans le tableau ci-dessus, que nous complétons par les précisions suivantes :

1° Par chauffage modéré, dans un domaine de température qui dépend de leur état de cristallisation, ou par un séchage de plusieurs mois en présence de P_2O_5, la métavariscite (MV) et la variscite (V) se déshydratent en donnant les variétés nouvelles de $AlPO_4$ désignées par A et B. Si la déshydratation n'a été que partielle, les produits redonnent à l'air humide les hydrates de départ; la vitesse et le taux de la réhydratation sont d'autant plus faibles que la déshydratation a été plus poussée. Si la déshydratation est totale, $AlPO_4$ (A) ne se réhydrate pas, et $AlPO_4$ (B) ne récupère qu'une molécule d'eau en donnant un nouvel hydrate, H_5. La déshydratation de H_5 donne à nouveau $AlPO_4$ (B).

2° Par chauffage au-dessous de 180°, l'hydrate H_3 conduit à $AlPO_4$ (C), qui, à 200°, se transforme en $AlPO_4$ (D). Ces variétés C et D se réhydratent en quelques heures à l'air pour donner respectivement l'hydrate initial H_3 et un nouvel hydrate H_6.

L'eau d'hydratation des composés étudiés est donc de nature zéolitique. Il est vraisemblable que dans la variscite les molécules d'eau sont disposées, comme dans la strengite isomorphe $FePO_4 2H_2O$ et dont la structure est connue (²), à proximité les unes des autres sur des lignes enroulées en hélices autour de droites parallèles à l'axe *a* (*a*, variscite = 9,55 Å). On conçoit qu'elles puissent circuler à l'intérieur du cristal en utilisant ces sortes de couloirs, et être éliminées ainsi sans bouleverser la structure. La comparaison des diagrammes X de poudres des hydrates de $AlPO_4$ et des formes anhydres correspondantes montre cependant que l'élimination des molécules d'eau provoque d'importantes déformations des réseaux cristallins.

Voici les premières distances réticulaires des nouveaux hydrates :

H_1 : 16,5 Å FFF; 8,23 f; 6,16 f; 3,97 f; 3,93 m; 3,28 m; 2,944 f.
H_2 : 8,48 FFF; 5,87 m; 4,96 mf; 4,74 f; 4,55 fff; 4,09 m; 4,06 FF.
H_3 : 9,70 F; 6,86 FFF; 6,50 FF; 5,62 f; 4,88 F; 4,84 F; 4,25 FFF.
H_4 : 7,28 m; 4,90 F; 4,58 mf; 4,36 f; 3,92 FFF; 3,69 FF; 3,45 m.
H_5 : 6,65 f; 5,16 mF; 4,66 FF; 4,08 FFF; 3,85 m; 3,64 F; 3,47 FF.
H_6 : 7,07 FF; 6,11 fff; 5,12 f; 4,90 f; 4,67 f; 4,53 fff; 4,23 FFF.

(*) Séance du 9 janvier 1961.
(¹) R. Martin, C. Duc-Maugé et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 851.
(²) W. Kleber et K. L. Weiner, *Neues Jb. Mineral. Abh.*, 90, 1958, p. 253.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de traces de lithium par dilution isotopique au spectromètre de masse.* Note (*) de Mme **Michèle Perie** et M. **Marius Chemla**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des traces de lithium contenu dans des aluminiums et des sels de haute pureté ont été dosées par dilution isotopique avec du ^6Li au spectromètre de masse. Les résultats ont montré que des teneurs de quelques millièmes de partie par million pouvaient être mesurées malgré les contaminations apportées par le traitement chimique.

Le spectromètre de masse permet de déterminer avec précision la composition isotopique d'un élément quelconque. La composition isotopique se déduit de la mesure de l'intensité relative des raies du spectre obtenu, chaque raie correspondant à l'un des isotopes. Par contre, cet appareil ne permet pas de connaître avec certitude la quantité de matière présente dans la prise d'essais. La méthode de dosage par dilution isotopique au moyen d'isotopes stables consiste à ajouter à l'élément à doser une quantité connue du même élément enrichi en l'un de ses isotopes, puis à mesurer au spectromètre de masse la composition isotopique du mélange résultant. Cette composition sera comprise entre celle de l'élément naturel et celle de l'élément enrichi additionné; ce dernier est appelé « réactif isotopique ». Connaissant alors la concentration et la composition isotopique du « réactif », la concentration de l'élément à doser se déduit simplement par application de la règle des mélanges. Ainsi, le lithium naturel est constitué par 7,5 % de ^6Li et 92,5 % de ^7Li; le réactif isotopique utilisé dans nos expériences est une solution contenant 1,2 μg de Li par millilitre enrichi à 96 % de ^6Li.

La méthode d'analyse par dilution isotopique permet, par suite de la grande sensibilité des spectromètres de masse modernes, de détecter parfois des quantités de matière infinitésimales : 10^{-11} g pour le thorium (1), 10^{-13} g pour l'uranium (2), etc. Elle présente un intérêt particulier dans le cas du lithium puisque cet élément ne peut être décelé par la méthode d'activation alors qu'il est facilement analysé au spectromètre de masse. Dans ce travail, nous nous sommes proposés de détecter, dans de l'aluminium très pur, des traces de lithium en proportion inférieure à $0{,}01 . 10^{-6}$. Les résultats obtenus pourront compléter les tableaux d'analyses tels que ceux de Albert, obtenus par activation à la pile atomique (3).

Le principal écueil de cette technique d'analyse est la contamination au cours du traitement chimique et des diverses manipulations qui précèdent l'analyse au spectromètre de masse : contaminations par les réactifs, par l'air, par les récipients, etc. Ceci nous a conduits à déceler le lithium dans tous les produits utilisés et oblige avant chaque analyse à procéder à « un essai à blanc ».

Toutes les opérations ont été effectuées dans des récipients en polythène ou en platine. La contamination apportée par l'atmosphère a été mesurée en dosant le lithium contenu dans 100 ml d'eau bidistillée et en comparant le résultat à celui obtenu à partir d'un même volume d'eau bidistillée restée en contact pendant 3 h avec l'atmosphère. Les différentes valeurs sont groupées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Réactif.	Teneur en lithium.	
Eau bidistillée fraîchement préparée...	$8,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-8}$	g/l
Eau bidistillée restée 3 h en contact de l'atmosphère..........	$51 \quad \pm 3$	»
Eau tridistillée utilisée pour le traitement chimique..........	inférieur à 1	»
Ammoniaque R. P. Prolabo..........	$20 \quad \pm 5$	»
HCl concentré R. P. Prolabo.........	$2,1 \pm 0,3$	»

Cette étude préalable nous a amenés à procéder à toutes les opérations chimiques dans une boîte à gants maintenue en légère surpression afin de réduire la contamination apportée par l'atmosphère. L'ammoniaque à cause de son importante teneur en lithium a, d'autre part, été éliminée du traitement chimique.

Les échantillons d'aluminium de 0,5 à 3 g sont dissous dans 50 ml d'HCl concentré additionnés de 1 ml de réactif isotopique. La plus grande partie de l'aluminium est précipitée à 0° C sous forme de $AlCl_3 6H_2O$ par saturation de la solution par un courant de HCl gazeux. La solution obtenue après décantation est évaporée à sec dans un creuset de platine et le dépôt obtenu repris par une goutte d'eau tridistillée puis analysé au spectromètre de masse. Il est à noter que le traitement chimique est considérablement simplifié par le fait que l'extraction du lithium n'a pas besoin d'être totale. D'autre part, il n'est pas nécessaire que le lithium extrait soit pur, car les dernières séparations s'effectuent d'elles-mêmes dans le spectromètre de masse. Ainsi la présence d'environ 0,5 mg d'aluminium résiduel après le traitement chimique n'affecte pas la précision des mesures.

Les mesures de rapports isotopiques ont été faites à l'aide d'un spectromètre de masse équipé d'une source d'ions à simple filament de tungstène pour l'analyse des solides par émission thermoionique. Cet appareil comporte un dispositif de balayage magnétique permettant l'enregistrement d'un grand nombre de spectres pour une même analyse. Chaque valeur de rapport isotopique est déduite d'une mesure statistique de ces spectres, ce qui permet d'obtenir une précision de 1 à 3 %.

En vue de l'analyse isotopique, une petite goutte (environ 1/100e à 1/1000e de millilitre) de la solution contenant l'élément à analyser est déposée sur le filament de tungstène et séchée. Afin d'éliminer tout risque de contamination d'un échantillon par les échantillons antérieurs, chaque

analyse est effectuée sur un filament de tungstène neuf. Malgré cela des erreurs importantes ont été observées dans le cas d'analyse de traces par suite d'impuretés alcalines contenues dans le tungstène pur commercial. En effet, une étude préalable nous a montré qu'un filament de tungstène neuf, en l'absence de tout dépôt de matière émet dans le spectromètre de masse, une quantité non négligeable d'ions alcalins. Pour diminuer cette cause d'erreur supplémentaire, chaque filament a été préalablement purifié sous vide dans le spectromètre de masse en le portant pendant une quinzaine de minutes à une température voisine de 2 000° C. Après ce traitement, le lithium du filament n'est plus décelable dans les conditions normales d'analyse.

Les résultats obtenus pour les différents échantillons d'aluminium sont indiqués dans le tableau II [teneur de l'essai à blanc : $(3 \pm 1).10^{-9}$ g de lithium].

TABLEAU II.

Désignation des différents aluminiums.	Quantité de lithium 10^{-9} g par gramme d'aluminium.	Nombre d'essais.
Aluminium B Pechiney coulée n° 6174.......	$1,3 \pm 0,5$	3
Aluminium purifié par zone fondue n° 1.....	5 ± 2	5
» » n° 2.....	inférieur à 1	3
» » n° 3.....	$3,5 \pm 1,0$	6

L'examen des résultats montre que la sensibilité de cette méthode est limitée par la contamination apportée par l'essai à blanc qui est de l'ordre des quantités de lithium à mesurer. On remarque, d'autre part, que les teneurs obtenues pour les aluminiums de « zone fondue » sont peu différentes de celles d'un aluminium commercial de haute pureté. Ce fait peut s'expliquer par une contamination du métal au cours du processus de purification (contamination par la nacelle par exemple) et ne semble pas mettre en cause la validité de la méthode de la zone fondue comme procédé de purification dans le cas du lithium.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) G. R. TILTON, L. T. ALDRICH et M. G. INGHRAM, *And Chem.*, 26, 1954, p. 894.

(2) G. R. TILTON, C. PATTERSON, H. BROWN, M. G. INGHRAM, R. S. HAYDEN, D. C. HESS et E. LARSEN, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 66, 1955, p. 1131.

(3) P. ALBERT, *Colloque International sur les propriétés des métaux de très haute pureté*, Paris, 12-14 octobre 1959, Publication C. N. R. S., 1960.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles propriétés des hydrogénosilanes : réactions du triéthylsilane avec les nitriles.* Note (*) de MM. **Raymond Calas**, **Émile Frainnet** et **André Bazouin**, présentée par M. Marcel Delépine.

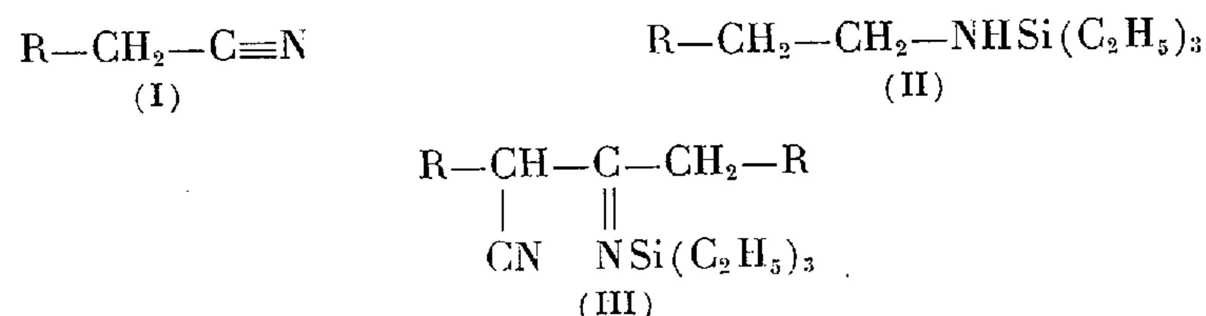
Le triéthylsilane réagit avec les nitriles en présence de chlorure de zinc; dans le cas des nitriles aliphatiques il se forme l'amine et l'iminonitrile N-triéthylsiliciés correspondants; avec le benzonitrile on obtient l'imine N-triéthylsiliciée.

Jusqu'à présent, à notre connaissance, aucune réaction d'addition n'a été signalée entre groupe nitrile et hydrogénosilanes.

Certains d'entre nous ont montré récemment qu'un catalyseur tel que le chlorure de zinc permettait la scission par des hydrogénosilanes des acétals en éthers oxydes [1] et l'addition des hydrogénosilanes au groupement carbonyle des cétones [2].

Nous avons constaté ici que le triéthylsilane réagit sur les nitriles en présence de chlorure de zinc.

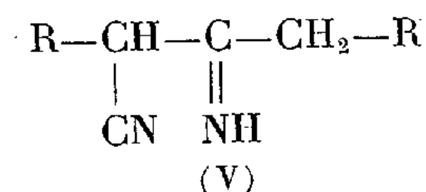
Avec les nitriles aliphatiques (I) on obtient l'aminosilane (II) et l'iminonitrile N-triéthylsilicié (III) :



Les structures des composés (II) et (III) ont été confirmées par les analyses, les constantes physiques et données spectrales, les propriétés chimiques et également par synthèse.

C'est ainsi que les aminosilanes (II) sont scindés par l'acide chlorhydrique ou l'acide picrique pour donner le chlorhydrate ou le picrate de l'amine $R—CH_2—CH_2—NH_2$ (IV) correspondante. D'autre part, les aminosilanes (II) se sont bien révélés identiques aux dérivés synthétiques préparés à partir des amines (IV) et du triéthylchlorosilane.

Les iminonitriles siliciés (III) conduisent par méthanolyse à un composé qui s'est montré identique au dimère du nitrile :

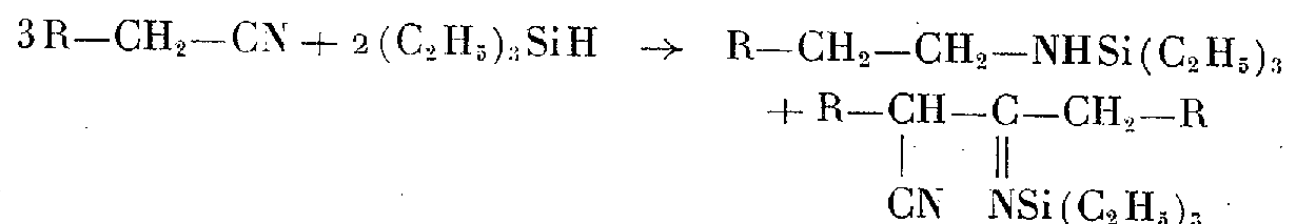


D'autre part, le dimère (V) traité par le triéthylsilane, en présence de chlorure de zinc, donne le dérivé (III) avec dégagement d'hydrogène.

Le mécanisme de la réaction du triéthylsilane avec les nitriles aliphatiques (I) doit faire intervenir, dans un premier stade, l'addition du tri-

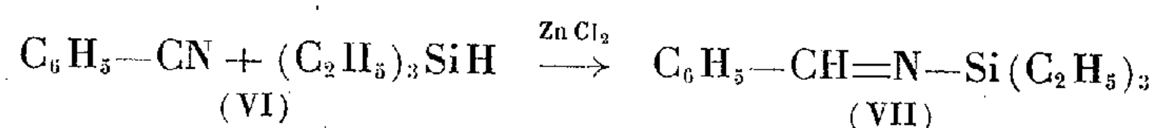
éthylsilane conduisant à l'iminonitrile triéthylsilicié correspondant qui est ensuite réduit en aminosilane (II).

On peut noter que la formation de l'aminosilane et du dimère silicié correspond à la réaction globale



Toutefois, la proportion du dimère silicié n'est pas suffisante pour rendre compte de la formation de la totalité de l'aminosilane; il est vraisemblable que l'hydrogène nécessaire à l'obtention de ce dernier provient partiellement de réactions conduisant aux produits lourds, siliciés, qui constituent les résidus de distillation.

Avec le benzonitrile (VI) la réaction s'arrête au stade silylimine (VII) :



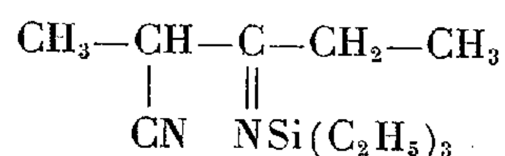
Propionitrile. — Un mélange de 0,3 mole de propionitrile et de 0,6 mole de triéthylsilane est chauffé en présence de chlorure de zinc anhydre pendant 36 h à 140-150°. On isole ensuite par distillation deux fractions : l'une $\acute{E}_{20}$ 78° et l'autre $\acute{E}_2$ 133°.

Fraction $\acute{E}_{20}$ 78° : elle a été identifiée à la N-propyltriéthylsilylamine, Rdt 35 %; n_D^{20} 1,4729; d_4^{20} 0,809; calculé pour $C_9H_{13}NSi$, R.M. 56,28; Si % 16,18; trouvé R.M. 55,56; Si % 16,0.

Cet aminosilane, traité par une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre, donne le chlorhydrate de propylamine (F 158°); avec une solution benzénique d'acide picrique elle conduit au picrate de propylamine (F 134°).

Par action du triéthylchlorosilane sur la propylamine en solution dans l'éther anhydre on obtient la N-propyltriéthylsilylamine; ses constantes et son spectre infrarouge sont identiques à ceux du dérivé précédent.

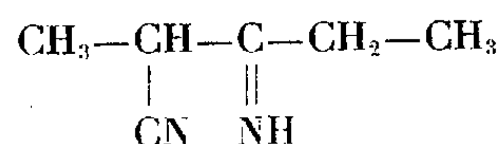
Fraction $\acute{E}_2$ 133° : elle a été identifiée à l'iminonitrile silicié



Rdt 18 %; n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 0,940; calculé pour $C_{12}H_{24}N_2Si$, R.M. 68,64; Si % 12,50; trouvé R. M. 68,42; Si % 12,52.

Ce dérivé, traité par du méthanol, conduit au triéthylméthoxysilane ($\acute{E}_{760}$ 141°; n_D^{20}, 1,4130; calculé pour $C_7H_{18}OSi$, Si % 18,97; trouvé 19,17) et à un composé $\acute{E}_2$ 110-112°, cristallisant facilement, F 44-45°, qui se

révèle identique (température de fusion, spectre infrarouge) à l'iminonitrile



obtenu par action du sodium sur le propionitrile (³).

D'autre part, cet iminonitrile (0,05 mole) chauffé pendant 40 h avec du triéthylsilane (0,15 mole) en présence de chlorure de zinc anhydre (0,004 mole) donne un dérivé organosilicié identique à l'iminonitrile précédent. Au cours de cette réaction on a vérifié l'existence d'un dégagement d'hydrogène.

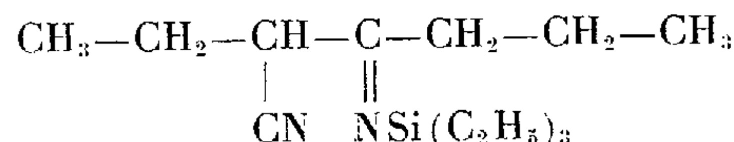
Butyronitrile. — Avec les mêmes proportions de réactif que précédemment on obtient après un chauffage de 80 h à 140° deux fractions, $É_{20}$ 98° et $É_{0,8}$ 134°.

Fraction $É_{20}$: elle a été identifiée à la N-butyltriéthylsilylamine, Rdt 37 %, n_D^{20} 1,4360; d_4^{20} 0,812; calculé pour $C_{10}H_{15}NSi$, R. M. 60,91; Si % 14,97; trouvé R. M. 60,19; Si % 15,0.

Par action de l'acide chlorhydrique on obtient le chlorhydrate de butylamine (F 195-196°) et par action de l'acide pricique le picrate de butylamine F 150°.

La structure de la silylamine précédente a été confirmée par identification avec la N-butyltriéthylsilylamine obtenue à partir de butylamine et de triéthylchlorosilane.

Fraction $É_{0,8}$ 134° : elle correspond à l'iminonitrile silicié :



Rdt 20 %; n_D^{20} 1,4360; d_4^{20} 0,811; calculé pour $C_{14}H_{28}N_2Si$, R. M. 60,91; C % 66,66; H % 11,11; N % 11,11; Si % 11,11; masse moléculaire 252; trouvé R.M. 60,29; C % 66,10; H % 11,27; N % 11,20; Si % 11,17; masse moléculaire par cryométrie dans le benzène 251.

Benzonitrile. — Avec les mêmes proportions de réactif que précédemment, mais après chauffage en autoclave à 200° pendant 15 h on isole avec un rendement de 54 % la triéthylsilylphénylméthanimine, $C_6H_5—CH=N—Si(C_2H_5)_3$, $É_{17}$ 143°; n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 0,923; calculé pour $C_{13}H_{21}NSi$, R. M. 70,13; Si % 12,78; trouvé R. M. 70,96; Si % 12,70.

A partir de l'imine siliciée précédente on passe à la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque (F 223°) avec un rendement de 90 %.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(¹) É. Frainnet, R. Calas et A. Bazouin, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1480.

(²) R. Calas, É. Frainnet et J. Bonastre, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2987.

(³) H. Adkins et G. M. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 150.

(Faculté des Sciences, Bordeaux.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de substitution de la bromo-2 cyclobutanone avec quelques réactifs nucléophiles.* Note de MM. **Jean-Marie Conia** et **Jean-Louis Ripoll**, présentée par M. Marcel Delépine.

Avec la bromo-2 cyclobutanone, les réactifs basiques suivants : phénate et *p*-bromophénate de sodium, diméthylamine et diéthylamine, acétate de sodium, conduisent aux dérivés substitués correspondants : phénoxy-2, *p*-bromophénoxy-2, diméthylamino-2, diéthylamino-2 et acétoxy-2 cyclobutanones.

Dans une précédente Note [1] nous avons rapporté quelques résultats concernant la régression de cycle extrêmement facile, subie par la bromo-2 cyclobutanone, lorsqu'elle est mise en présence de certains réactifs nucléophiles (NaOH, CO_3Na_2 et NH_4OH—NH_3 liquide—C_2H_5ONa). On est alors conduit aux dérivés correspondants de l'acide cyclopropanecarboxylique (sels—amide—ester); l'action de l'eau sur la bromocyclobutanone donne elle-même cet acide (à notre connaissance, premier cas signalé de transposition du type Favorsky en milieu acide).

Nous exposons ici quelques réactions subies par cette même cétone bromée, en présence des réactifs nucléophiles connus comme donnant habituellement des réactions de substitution avec les α-halogénocétones : phénate et *p*-bromophénate de sodium, diméthylamine et diéthylamine, acétate de sodium [*voir* par exemple références de [2]].

1. Action du phénate de sodium et du p-bromophénate de sodium : préparation des phénoxy-2 et p-bromophénoxy-2 cyclobutanones. — *a. Phénate de sodium.* — Comme il a déjà été signalé pour d'autres α-halogénocétones [3], les rendements en α-phénoxycétone dépendent du mode de préparation du phénate, de la quantité de phénol libre présent et du solvant utilisé. 3 g de bromocyclobutanone sont ajoutés lentement à une solution, agitée et refroidie à 0°, de phénate-phénol dans le dioxanne anhydre (on dissout 0,55 g de sodium dans de l'éthanol, on ajoute 10 g de phénol, évapore à sec sous vide 3 h à 100° et dissout dans 40 ml de dioxanne); on laisse une nuit au repos, étend à l'eau, extrait à l'éther; la solution éthérée est séchée et rectifiée. On obtient 2,1 g (65 %, meilleur rendement atteint) de *phénoxy-2 cyclobutanone* ($É_{0,4}$ 90°) se solidifiant par refroidissement et donnant par recristallisation dans l'éther de pétrole des cristaux blancs F 51° ($C_{10}H_{10}O_2$, calculé %, C 74,0; H 6,2; trouvé %, C 73,8; H 6,1); $\lambda_{max}^{isooctane}$ 311 mμ (70) (groupement carbonyle); 276 mμ (1620), 269 mμ (1850), 264 mμ (1360) (groupement phénoxy); ν(C=O) 1785 cm^{-1}, ν(C–O) (dans O–C_6H_5) 1235 cm^{-1}. 2.4-DNPH : F 165° ($C_{16}H_{16}O_5N_4$, calculé %, N 16,4; trouvé %, N 16,5).

b. p-bromophénate de sodium. — Comme dans le cas précédent, le *p*-bromophénate de sodium en solution dioxannique réagit avec la bromocyclobutanone pour donner la *p-bromophénoxy-2 cyclobutanone* (isolée en plus faible quantité par suite de décomposition partielle lors de la distillation),

$É_{0,2}$ 100-120°, qui par recristallisation dans l'éther de pétrole se présente sous la forme de cristaux blancs F 61° ($C_{10}H_9O_2Br$, calculé %, C 49,6; H 4,1; Br 33,0; trouvé %, C 49,9; H 3,8; Br 32,0) $\lambda_{max}^{isooctane}$ 311,5 mμ (90) (groupement carbonyle); 288 mμ (1210), 280,5 mμ (1480), 226,5 mμ (13 500) [groupement *p*-bromophénoxy ([4])]; ν(C = O) 1785 cm⁻¹; ν(C — O) [O—C_6H_5Br(*p*)] 825 et 1006 cm⁻¹ [en accord avec ([5]) et ([6])].

2. ACTION DE LA DIMÉTHYLAMINE ET DE LA DIÉTHYLAMINE : PRÉPARATION DES DIMÉTHYLAMINO-2 ET DIÉTHYLAMINO-2 CYCLOBUTANONES. — *a. Diméthylamine.* — 2 g de bromo-2 cyclobutanone sont introduits à température ordinaire dans une solution éthérée anhydre de diméthylamine (5 ml dans 50 ml). Après un repos de 16 h, on essore 1,65 g de bromhydrate de diméthylamine (théorie : 1,7 g); l'éther est évaporé et, par distillation du résidu, on isole 0,5 g (33 %) de *diméthylamino-2 cyclobutanone* $É_{11}$ 50°, n_D^{23} 1,4485, λ_{max}^{EtOH} 293 mμ (87); $\lambda_{infl.}^{EtOH}$ 342 mμ (45); ν(C=O) 1785 cm⁻¹; composé très fragile et se décomposant rapidement ($C_6H_{11}ON$, calculé %, C 63,7; H 9,7; N 12,4; trouvé %, C 62,1; H 9,6; N 12,5).

b. Diéthylamine. — On suit exactement le mode opératoire précédent. Par distillation on obtient 1,25 g (66 %) de *diéthylamino-2 cyclobutanone* $É_{11}$ 76°, λ_{max}^{EtOH} 288 mμ (234); $\lambda_{infl.}^{EtOH}$ 309 mμ (195); ν(C=O) 1785 cm⁻¹; produit également très fragile ($C_8H_{15}ON$, calculé %, C 68,1; H 10,6; N 9,9; trouvé %, C 67,3; H 10,5; N 11,1).

Dans les deux cas, on n'a pas pu obtenir de dérivé caractéristique.

3. ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM : OBTENTION DE L'ACÉTOXY-2 CYCLOBUTANONE. — 3 g de bromo-2 cyclobutanone sont chauffés 20 h dans une solution bouillante d'acétate de sodium fondu (10 g) dans le dioxanne anhydre (50 ml). Après essorage, on isole par distillation l'acétoxy-2 cyclobutanone avec un rendement voisin de 50 %; mais celle-ci est souillée de bromocyclobutanone inséparable par distillation.

On peut obtenir l'acétoxy-2 cyclobutanone contenant peu de bromocétone en opérant dans l'acide acétique : on chauffe pendant 2 h 3 g de bromocyclobutanone dans une solution bouillante d'acétate de sodium (10 g) dans 50 ml d'acide acétique anhydre. Après refroidissement et essorage, on concentre sous vide, reprend à l'eau bicarbonatée jusqu'à neutralité et extrait à l'éther. (Un traitement de la phase aqueuse par une solution chlorhydrique, suivi d'une nouvelle extraction à l'éther, ne permet d'isoler que de l'acide acétique, montrant ainsi que la réaction n'a pas donné lieu à la formation d'un produit de transposition.) Par distillation de la phase éthérée, on obtient 0,26 g d'*acétoxy-2 cyclobutanone* $É_{11}$ 85°; n_D^{19} 1,4408 ($C_6H_8O_3$, calculé %, C 56,3; H 6,2; trouvé %, C 53,9; H 6,2); $\lambda_{max}^{isooctane}$ 293 mμ (30); ν(C=O) (cétone) 1800 cm⁻¹; ν(C=O) (ester) 1750 cm⁻¹. 2.4-DNPH : F 126-127° ($C_{12}H_{14}O_6N_4$, calculé %, C 46,7; H 3,9; N 18,4; trouvé %, C 46,5; H 3,9; N 18,8); $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 356 mμ (12 500); ν(C=O) (ester) 1750 cm⁻¹.

(1) J.-M. Conia et J.-L. Ripoll, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1071.
(2) B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1363.
(3) M. Mayer, *Thèse*, Paris, 1959.
(4) A. Buravoy et J. T. Chamberlain, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2310.
(5) K. J. Sax, W. S. Saari, C. L. Mahoney et J. M. Gordon, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1590.
(6) A. Stojilkovic et D. H. Whiffen, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 47.

(*Faculté des Sciences, Caen.*)

MINÉRALOGIE APPLIQUÉE. — *Étude de la structure des massifs d'anhydrite.* Note de M. **Bernard Thenoz**, transmise par M. Léopold Escande.

L'évolution de l'anhydrite au contact des eaux de circulation est étroitement liée à la porosité et à la perméabilité de la roche ainsi qu'à la répartition du gypse et du chlorure de sodium dans sa masse.

L'étude des processus d'altération de l'anhydrite nous a conduit à expérimenter systématiquement sur un grand nombre d'échantillons qui provenaient de huit gisements différents alpins, pyrénéens et algériens.

La cause essentielle des mécanismes de destruction susceptibles d'affecter les massifs d'anhydrite étant la dissolution aisée de ce minéral par l'eau et non les gonflements longtemps incriminés [1], il était primordial d'évaluer l'aptitude aux circulations présentée par la matrice de la roche. Nous en avons donc mesuré les perméabilités à l'air et les porosités sur des éprouvettes de 40 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur à l'aide de l'appareillage décrit dans une précédente Note [2]. Ces éprouvettes, avaient été préalablement séchées par un procédé ne risquant pas d'entraîner de modifications de la constitution minéralogique.

Nous avons constaté que seules les éprouvettes de l'un des huit gisements révélaient une perméabilité à l'air relativement élevée (de l'ordre de 2 mdcy); deux autres étaient peu perméables et les cinq dernières, pratiquement imperméables. De fait, ces anhydrites ont montré un comportement *in situ* très différent : seule, la première s'est trouvée affectée par une altération importante conduisant, en travaux souterrains, à de graves incidents alors que le comportement des autres s'est avéré très satisfaisant.

L'observation en place, révélant que les fractures visibles à l'œil nu étaient colmatées par du gypse, nous a conduit à nous demander s'il ne convenait pas de mettre également l'imperméabilité constatée ci-dessus au compte de la formation de ce minéral dans les microfissures de l'anhydrite.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons étudié les variations de densité apparente [3], de porosité et de perméabilité à l'air provoquées par l'étuvage des éprouvettes à 120° C pendant plusieurs jours.

Si, en effet, du gypse est présent dans la roche, la dessiccation à l'étuve a pour effet de l'amener à l'état de semi-hydrate, transformation qui entraîne les conséquences énumérées ci-dessous :

a. la densité apparente des éprouvettes subit une diminution dont l'importance relative permet d'évaluer la proportion globale de gypse présent dans la roche;

b. la porosité augmente et son taux de croissance est lui aussi fonction de la teneur de l'anhydrite en gypse;

c. la perméabilité à l'air croît. Ici, cependant, l'augmentation est liée non pas au taux, mais au mode de répartition du gypse; elle est forte dans le cas où ce minéral se présente en filonnets continus dans la matrice de l'anhydrite, faible lorsqu'il est disséminé en cristaux isolés dans toute la masse.

Le tableau suivant fournit les caractéristiques de quatre anhydrites typiques A, B, C, D.

	Mesures effectuées avant étuvage.			Mesures effectuées après étuvage.		
Gisements.	Densité apparente (g/ml).	Porosité relative (%).	Perméabilité à l'air (mdcy).	Densité apparente (g/ml).	Porosité relative (%).	Perméabilité à l'air (mdcy).
A......	2,25	0,1	< 0,001	1,82	12	0,90
B......	2,81	0,30	0,012	2,70	4,2	0,30
C......	2,93	0,1	< 0,001	2,90	1,5	0,010
D......	2,93	0,2	0,005	2,90	0,7	0,005

Les valeurs numériques ci-dessus permettent de formuler les conclusions suivantes :

a. le gypse est le constituant essentiel de la roche A;

b. le gypse intervient en proportion relativement importante dans la roche B, dont il assure la colmatation efficace par un remplissage serré des microfissures;

c. les taux de gypse des échantillons C et D sont faibles et du même ordre de grandeur mais alors que ce minéral est uniformément dispersé dans D, sa répartition est localisée dans les fissures de C.

Le passage à l'étuve ne restitue cependant qu'une faible partie de la microfissuration initiale de l'anhydrite puisqu'il entraîne le remplacement du gypse par du semi-hydrate. Nous avons donc envisagé de déplacer ce dernier par une circulation d'eau rendue désormais possible à la suite de la décolmatation partielle consécutive à l'étuvage.

Nous avons, dans ce but, réalisé un appareil de percolation permettant d'étudier l'écoulement de l'eau à travers nos éprouvettes cylindriques. Il comporte essentiellement deux dispositifs : le premier a pour rôle d'assurer la mise en charge et la régulation de la pression d'eau (entre 0 et 200 hpz) sur la face supérieure des éprouvettes ainsi que l'enregistrement des débits de percolation en fonction du temps; le deuxième est destiné à effectuer le prélèvement du filtrat par fractions continues dans lesquelles on dose les teneurs en ions Na^+ et Ca^{++}. On peut ainsi suivre l'évolution des concentrations de ces ions en fonction du temps.

Nos expériences de filtration ont mis en évidence que l'ouverture des fissures, phénomène caractérisé par une circulation de plus en plus rapide, n'était possible que pour des valeurs du gradient de pression de percolation supérieures à une valeur critique en dessous de laquelle on observe au contraire une recolmatation.

Nous avons constaté que ce gradient critique est toujours fonction de la perméabilité à l'air de l'éprouvette et du taux de chlorure de sodium mesuré dans les premiers millilitres ayant percolé. La comparaison des analyses des filtrats d'une part et de la roche d'autre part nous a permis de conclure à la localisation de ClNa dans les fissures. Le rapport de concentration de ClNa à SO_4Ca montre en effet des valeurs très nettement plus élevées au début de la filtration que dans les filtrats recueillis après un passage d'une centaine de millilitres. La différence des valeurs obtenues varie suivant les gisements étudiés : par exemple, alors que la teneur en poids de chlorure de sodium dans la roche est pratiquement la même dans les huit gisements, soit 1,5 %, elle varie de 5 à 50 % dans le matériau dissous par les premiers millilitres d'eau ayant percolé.

Ainsi, nos expériences ont établi qu'à perméabilité égale, entre des anhydrites dont le gypse a été transformé par étuvage en semi-hydrate, celles dont les fissures contiennent le plus de chlorure de sodium se recolmatent le plus facilement. ClNa favorise donc la formation du gypse à partir du semi-hydrate et évidemment aussi de l'anhydrite puisque du sulfate de calcium est dissous par l'eau le long des lèvres des fissures au début de la circulation.

On peut légitimement penser que le même phénomène a joué dans les conditions naturelles et que la formation du gypse qui obture aujourd'hui les fissures de l'anhydrite en place a été accélérée par le chlorure de sodium contenu dans l'eau circulant à travers les cheminements capillaires de la roche.

Cette étude confirme que les massifs d'anhydrite contiennent fréquemment du gypse dont nous avons pu en outre préciser la proportion ainsi que le mode de répartition par des mesures rapides de grandeurs physiques. Elle a montré d'autre part que la présence de chlorure de sodium dans les microfissures a un effet positif sur la formation du gypse et l'étanchement concomitant de la roche. La prise en compte de ces résultats, après mise en œuvre systématique des méthodes décrites ci-dessus, s'est avérée très fructueuse pour la prévision de l'évolution des massifs d'anhydrite rencontrés en travaux souterrains.

(1) J. Farran et M. Orliac, *C. R. du* 78e *Congrès des Sociétés Savantes*, Toulouse, 1953, p. 189.

(2) B. Thénoz, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 289.

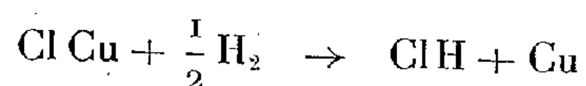
(3) Elles résultent de la pesée des éprouvettes cylindriques grâce à la parfaite orthogonalité des faces planes sur l'axe.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'épitaxie du cuivre obtenue par réduction en phase gazeuse du chlorure cuivreux et déposé sur un clivage de muscovite.* Note (*) de M. **Lucien Capella**, transmise par M. Louis Royer.

Après réduction de chlorure cuivreux par de l'hydrogène, on a réalisé un dépôt épitaxique de cristaux cubiques de cuivre sur une face de clivage p (001) de mica muscovite, maintenue à température convenable. En outre, les cristaux de cuivre présentent deux positions tournées l'une par rapport à l'autre de 30° — ou 90° — autour de l'axe ternaire du cristal de cuivre normal au plan d'accolement.

1. Les épitaxies de métaux réalisées jusqu'à présent sur le mica, l'ont été pour la plupart en opérant par projection thermique sous vide.

Je me suis proposé d'essayer d'obtenir l'épitaxie, d'un métal, à savoir le cuivre, par une méthode différente : la réduction en phase gazeuse du chlorure cuivreux par l'hydrogène suivant la réaction



$$\mathrm{ClCu} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{ClH} + \mathrm{Cu}$$

suivi du dépôt du cuivre ainsi formé sur un clivage frais de mica muscovite.

2. Dispositif expérimental. — L'appareillage comprend tout d'abord un générateur d'hydrogène pur et sec débitant dans un tube de silice de 15mm de diamètre. Ce tube traverse successivement deux fours à température réglable. Le premier sert, d'une part, à fondre le chlorure cuivreux initialement en poudre dont la température de fusion est de l'ordre de 430°C, et par là même à augmenter sa tension de vapeur et, d'autre part, à effectuer la réduction, nécessitant une température supérieure à 230° C.

Le second four est destiné à porter le support de mica muscovite à la température choisie pour tenter l'épitaxie. Deux thermocouples, l'un au voisinage de l'ampoule contenant le chlorure cuivreux, l'autre au contact de la muscovite, indiquent les températures de ClCu fondu T_f et d'épitaxie T_e. Une description détaillée de ce dispositif sera donnée ailleurs.

Les lames p (001) de muscovite, servant de cristal-support, ont la forme de rectangles dont les côtés sont parallèles aux axes [100] et [010].

3. Résultats expérimentaux. — J'ai opéré à la température $T_f = 480°$ C. Quant à la température de la lame de mica, j'ai remarqué que si T_e était inférieur à 300° C, on obtient sur le support à la fois un dépôt de cuivre et un dépôt de ClCu, indice d'une réduction incomplète.

Pour des valeurs de T_e supérieures à 750° C, le support de muscovite s'effrite et je n'ai jamais observé de cristaux orientés. J'ai donc étudié l'épitaxie dans une gamme de températures T_e comprise entre 300 et 750° C.

D'une manière générale pour chaque T_e choisie, j'ai conduit deux expériences. L'une de courte durée me permettant de faire une étude de l'orien-

tation des cristallites déposés au microscope optique. L'autre, de durée plus importante, me donnait un dépôt continu ne permettant pas d'individualiser les différents cristaux, dépôt que j'ai étudié aux rayons X par la méthode du cristal tournant.

Étude au microscope. — La majorité des cristaux déposés est orientée par le mica. Cette orientation se fait suivant deux lois distinctes.

Dans les deux cas, il y a d'abord coïncidence du plan (111) de a^1 du cuivre avec le plan p (001) du mica.

En plus, dans le premier cas, c'est le plan $(\bar{1}\bar{1}2)$ de a^2 du cristal de cuivre qui a même direction que le plan g^1 (010) du mica, tandis que dans le deuxième cas, c'est le plan $(10\bar{1})$ [ou $(1\bar{1}0)$] de b^1 des cristaux de cuivre qui est parallèle au plan g^1 (010) du mica.

Dans le premier cas, la diagonale de la face du cube du cristal de cuivre a même direction que la rangée [100] du mica, tandis que dans le deuxième cas, cette même diagonale de la face du cube de cuivre est parallèle à la rangée [010] du mica. Il en résulte pour les cristaux de cuivre deux positions tournées, l'une par rapport à l'autre de 30° C (ou 90° C) autour de l'axe ternaire du cristal de cuivre normal au plan d'accolement.

Dans le premier mode d'orientation, la concordance des paramètres des axes en coïncidence est quasi parfaite puisque le paramètre suivant [100] de la muscovite est égal à 5,12 Å et celui de la diagonale de la face du cube du cuivre 5,16 Å. Les mailles planes élémentaires sont presque superposables.

Dans la seconde orientation, c'est la rangée $[\bar{1}\bar{1}2]$ de paramètre 4,47 Å qui coïncide avec le paramètre de la rangée [100] du mica. La discordance suivant cette rangée est de l'ordre de — 12 %.

Je n'ai pu cependant déceler une prépondérance de l'une de ces orientations sur l'autre.

Étude aux rayons X. — L'étude de la diffraction des rayons X par le groupement muscovite-cuivre vérifie les deux orientations établies à la suite de l'examen au microscope. Lorsqu'on fait tourner la lame de mica recouverte d'un dépôt suffisant de cuivre autour des axes [100] et [010] de la muscovite, on obtient un diagramme de cristal tournant (mica + cuivre), tandis qu'en outre un faible diagramme de Debye-Scherrer du cuivre se superpose au premier diagramme indiquant qu'une partie des cristaux de cuivre n'est pas orientée.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(*Laboratoire de Minéralogie* et *Institut d'Études nucléaires, Alger.*)

GÉOLOGIE. — *Le sillon géosynclinal des Flyschs oligocènes en Méditerranée occidentale.* Note (*) de M. **Michel Durand Delga**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au lieu de la désorganisation due à la prétendue « phase pyrénéenne », tout indique que les grandes unités paléogéographiques distinguées au Crétacé et au début du Tertiaire ([1]) se poursuivent au Priabonien et à l'Oligocène.

Le sillon subbétique, au Nord, le sillon tellien (*s. l.*), au Sud, voient le dépôt de puissantes séries à dominante marneuse, riches en Foraminifères. La Dorsale rifaine, la Chaîne calcaire kabyle sont, dès l'Éocène supérieur, le siège de mouvements qui expliquent la richesse en conglomérats des formations oligocènes. De plus, on sait que, du Sud-Ouest de l'Andalousie à la Sicile, des nappes de glissement *ultra* sont constituées de Flyschs du Crétacé et de l'Éocène, expulsés d'un sillon situé à hauteur de l'actuelle Méditerranée : ces nappes comprennent aussi des Flyschs oligocènes.

1. *Au Maroc.* — Ces Flyschs ont été individualisés d'abord dans le Rif septentrional (Durand Delga et Mattauer, 1959). Dans la nappe des Beni-Ider, structuralement la plus basse, un Flysch oligocène, épais d'au moins 1 km, fait suite en continuité à l'Éocène supérieur. Il montre l'alternance de marnes grises, micacées, pauvres en microfaune, et de grès calcareux tendres, feldspathiques et micacés, parfois à débris végétaux, avec intercalations de microbrèches à éléments de micaschistes. De grands Foraminifères (Lépidocyclines, etc.) se rencontrent parfois dans les microconglomérats formant la base des bancs gréseux.

La nappe du J. Tisighen, structuralement plus élevée, est uniquement constituée de Mésozoïque. La nappe du J. Sougna, encore plus haute, a dépassé vers le Sud-Ouest les précédentes. Elle est formée par un puissant Flysch « numidien » : alternance d'épaisses barres de grès quartzeux grossiers et d' « argiles » schisteuses grises. Suivant les sous-unités, ce Flysch numidien fait suite en continuité, tantôt directement à un Flysch marno-gréseux rougeâtre à lits calcareux, de l'Éocène supérieur, tantôt à des argilites écailleuses bariolées à *Tubotomaculum* et microfaune pauvre de l'Oligocène.

2. *En Andalousie.* — Les unités définies dans le Rif se poursuivent au Nord du détroit de Gibraltar (Didon, 1960). Le Flysch « gréso-micacé » des Beni-Ider se retrouve dans la nappe d'Algésiras. Quant au Flysch gréseux numidien du Rif, il a son homologue dans l'Arenisca del Aljibe, datée, dans certains éléments structuraux, par sa superposition, en continuité, à un Flysch marno-gréseux à lits calcaires, de l'Éocène supérieur. Des éléments des nappes de l'Aljibe s'observent jusqu'à Ronda.

Enfin, dans les unités situées sous les nappes ultra-bétiques ci-dessus évoquées, un Flysch marno-gréseux de l'Oligocène supérieur repose :

jusque sur le Paléozoïque récent, dans la nappe de Malaga; en continuité sur les marnes de l'Éocène supérieur, dans le Pénibétique externe. Ce Flysch se serait déposé sur l'extrême bordure septentrionale du sillon où se sont accumulés les Flyschs des futures nappes « ultra ».

3. *En Algérie.* — Les nappes ultra-kabyles à matériel de Flyschs crétacés ne sont pas, comme je l'ai cru initialement (1956), anté-oligocènes. Les études menées depuis 1958, dans le Rif et en Andalousie, amènent à penser que ces nappes surmontent l'Oligocène supérieur transgressif sur le socle kabyle; d'autre part, ces unités charriées sont partiellement formées par de l'Oligocène déposé dans un bassin « ultra » septentrional.

Examinons d'abord l'Oligocène à faciès « numidien ». Ce terme doit être *rigoureusement* réservé au Flysch quartzeux grossier classique, qui fait souvent suite, en continuité, à des argilites bariolées à *Tubotomaculum.* Contrairement à des interprétations antérieures, ce « Numidien » (*s. s.*) est mal daté : il n'a livré que des Arénacés et de rares Globigérines « oligocènes ». Le caractère allochtone des massifs numidiens du Tell algérien, affirmé depuis longtemps par les géologues de la S. N. Repal et par les élèves de L. Glangeaud, est concrétisé par l'existence fréquente, sous eux, d'une lame de Trias gypseux, vraisemblablement récoltée à l'arrivée de la « nappe numidienne » dans le sillon tellien. En effet, les témoins plus septentrionaux attribuables à cette nappe, situés sur les massifs kabyles, à leur voisinage ou sur leur prolongement de Mostaganem à la Kroumirie, ne possèdent pas de Trias à leur base.

Dans les unités ultra-kabyles inférieures, existe un second type de Flysch oligocène, en tous points semblable au Flysch rifain des Beni-Ider. D'après mes anciennes observations en Petite Kabylie (1955), je rapporterais volontiers à ce Flysch gréso-micacé : les « grès sableux tendres » ou « grès psammitiques » du Sud et Sud-Est du synclinal des Ouled-Askeur, de l'Est de celui des Ouled-Yaga, de l'écaille d'El Akbia, de la zone d'Arago-Aïn Kechera, du chaînon d'El Karn, du Koudiat Enzel-Akahal, etc. Ce Flysch, caractérisé par des Lépidocyclines, existe encore sous le Crétacé de la « nappe de Guerrouch », en particulier au Nord, dans le Sahel de Cavallo-Djidjelli. Il paraît draper le flanc oriental du Dj. Filfila, s'étaler dans le massif de l'Edough-Cap de Fer (Hilly, 1957) et autour de la Chaîne numidique orientale (Deleau, 1938). Dans l'Algérois, on est tenté d'attribuer à la même formation le Flysch argilo-gréseux et les « grès micacés à plantes » qui, pour L. Glangeaud (1932), font suite aux marnes rouge violacé de l'Éocène supérieur. Dans l'Ouest de la Grande Kabylie, une partie des « grès de Dra-el-Mizan » et du « Dellysien » de la zone de Palestro, datés par des Lépidocyclines, et qu'on voit s'enfoncer au Nord sous un Flysch probablement crétacé, pourrait appartenir au même complexe, si l'on se base sur les descriptions de J. Flandrin (1948). Ce Flysch « gréso-micacé » doit aussi largement affleurer au Nord de la Grande Kabylie (Muraour, 1956).

4. *En Tunisie.* — La formation « numidienne », qui couvre presque toute la Kroumirie, est vraisemblablement allochtone : le fait est d'ailleurs certain sur sa marge sud (Ch. Gottis). Plus au Nord, le Flysch gréso-micacé à Lépidocyclines, que j'ai décrit (1956) dans l'île de la Galite, possède tous les caractères de l'Oligocène rifain des Beni-Ider.

5. *En Sicile.* — Parmi les nappes « sicilides » de L. Ogniben (1960), la plus basse, celle de Troina, exactement homologue de celle des Beni-Ider, comporte comme élément supérieur le « Flysch de Reitano ». Celui-ci, sur 700-800 m d'épaisseur, montre une alternance de grès micacés et d'argiles marneuses grises, avec lits grossiers à débris de Cristallophyllien. La seule différence avec la Berbérie consiste en ce que, oligocène à la base, ce Flysch de Reitano comporterait à son sommet du Miocène inférieur et moyen. En outre, L. Ogniben a signalé un « Flysch numidien » qu'il suppose en partie autochtone, en partie « méso-autochtone » (= autochtone par rapport aux nappes sicilides miocènes). Il est encore difficile de voir quelles assises de ce complexe correspondent à l'authentique Numidien (*s.s.*) qui, selon A. Caire et M. Mattauer (1960) reposerait souvent par la tranche sur les terrains sous-jacents, ce qui permet de soupçonner son allochtonie.

Conclusions. — Parmi les zones paléogéographiques oligocènes en Méditerranée occidentale, la plus remarquable est le sillon médian à matériel flysch, que nous suivons (¹) depuis la fin du Jurassique. On se trouve devant deux principaux types de Flyschs oligocènes *ultra*, à peu près contemporains : l'un à dominante quartzeuse (Numidien), l'autre plus fin, calcareux, riche en débris de Cristallophyllien, et pour lequel le terme de « molasse » a été proposé (Caire et Mattauer, 1960), abusivement selon moi. Il a été souligné pour le Rif — en étendant cette conclusion à l'Algérie — que la « nappe numidienne » représente l'élément tectonique *ultra* le plus élevé : la patrie du Numidien serait donc la plus lointaine.

Il est possible que les deux faciès flyschs correspondent à deux sillons parallèles. Je soulignerai cependant que le faciès numidien envahit parfois l'Oligocène micacé des Beni-Ider et d'Algésiras; et aussi que des unités tectoniques à faciès intermédiaires, s'intercalant harmonieusement entre les deux types extrêmes, suggèrent l'unité relative de ce large sillon flysch qu'envahissait, venant du Nord, l'apport quartzeux grossier, origine du faciès numidien.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(¹) M. DURAND DELGA, *Rdc. Acc. Lincei*, Rome, séances des 10 décembre 1960 et 10 janvier 1961; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 296. S'y reporter pour la bibliographie.

(*Laboratoire de Géographie physique de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie du massif de Belledonne* (sensu stricto), *Isère.* Note de M. **Pierre Bordet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif de Belledonne dont il est ici question est l'ensemble montagneux compris entre la vallée de la Romanche au Sud, la dépression de Saint-Martin-d'Uriage, Prabert, col du Merdaret à l'Ouest, Fond de France, ravin du Plainey, ravin des Illettes, et vallée de l'Eau d'Olle à l'Est ([1]). C'est un massif à peu près triangulaire mesurant environ 24 km du Nord au Sud et 12 km de l'Est à l'Ouest qui culmine au Grand Pic de Belledonne (2 977 m).

On limite habituellement vers le Nord le massif de Belledonne au col du Pas de la Coche, pour rapporter au massif des Sept Laux la chaîne de la Jasse, Roche Noire, qui domine Fond de France au Sud-Ouest. Ce sont des raisons structurales qui m'ont conduit à les étudier ici ensemble.

Le massif de Belledonne ainsi défini comprend à l'Ouest, le rameau externe formé par des micaschistes attribuables à la « série satinée », dans laquelle se trouve pincée une bande de houiller localement exploitée (mine de la Boutière). Le synclinal médian, comblé par le Trias, peut se suivre depuis la Boutiat au Nord de Fond de France, par le Pré de l'Arc, le Barlet, le Colon, la Grande Aiguille, Champrousse, Prémol, jusque dans la dépression de Séchillienne. Quoi qu'il soit fréquemment caché sous des formations glaciaires ou des éboulis, les levers cartographiques montrent qu'il n'est pas continu, mais se trouve décroché par des accidents transversaux, principalement au niveau des ravins de Vorz et du Doménon.

Le rameau interne lui fait suite vers l'Est. Il est limité géologiquement au Nord par le décrochement du ravin de Vaugelat qui est l'extrémité sud-ouest de l'accident de Fond de France. Au Sud, la limite purement conventionnelle est formée par la vallée de la Romanche, au-delà de laquelle les mêmes structures se poursuivent dans le massif de Taillefer. Sur son bord est réapparaît la série satinée dans le versant qui domine le Rivier d'Allemont et Allemont. Elle est en contact rectiligne par une zone écrasée avec le granite des Sept Laux, Tête de Chalvey, situé plus à l'Est.

Dans la région étudiée ici, la série satinée du rameau externe ne présente pas de caractères spéciaux, sinon une feldspathisation sensible surtout dans la région du Colon, mais dont il n'est pas encore possible de dire si elle provient de l'évolution d'arkoses ou d'un début de migmatisation.

Il n'en est pas de même de la série verte, qui constitue l'essentiel du rameau interne. On doit y distinguer deux secteurs séparés par un important accident (accident de la Pra) orienté sensiblement Nord-Sud. Celui-ci apparaît au mont Saint-Mury, passe au lac de la Grande Sitre, col du Loup, chalet de la Pra, lac David, Pointe de Jasse Bralard et se poursuit en direction de Livet. Il jalonne sensiblement la culmination d'un grand

anticlinal dissymétrique et complexe qui intéresse tout le rameau interne. De plus, il sépare deux régions stratigraphiquement et tectoniquement différentes. A l'Ouest, la série est à peu près tabulaire et plonge régulièrement à 20 ou 30° en direction du Nord-Ouest, mais elle est hachée par un réseau complexe de failles dont la plupart ont rejoué à l'époque alpine et qui isolent de petits fossés dont l'analyse s'avère complexe.

La succession stratigraphique est la suivante : à la base, micaschistes à grenat contenant des bancs de quartzite, conglomérat à dragées de quartz, niveaux riches en oxyde, sulfure ou carbonate de fer supportant la série verte, formée ici de serpentines et gabbros grossièrement interstratifiés et recoupés par de multiples filons, faits eux-mêmes de serpentines, gabbros ou roches volcaniques; puis amphibolites à aspect de gneiss; puis roches volcaniques à aspect de porphyre vert, comportant également des niveaux de tufs et brèches; enfin schistes verts.

Pour des raisons tectoniques, il est difficile de savoir si cette succession correspond réellement à une superposition, ou s'il ne s'agit pas plutôt de passages latéraux de faciès dans l'intérieur d'une même formation. Quoi qu'il en soit, la présence de roches volcaniques typiques exclut l'hypothèse d'une mise en place des serpentines et gabbros par injection plutonique dans une série de gneiss, ainsi que cela avait été admis jusqu'ici ([3]). Je pense, au contraire, qu'il faut voir là une masse volcanique mise en place au cours de la sédimentation dans des séries ultérieurement métamorphisées et semblable à ce qui est connu par exemple dans les schistes lustrés du Briançonnais.

A l'Est de l'accident de la Pra, la série stratigraphique est analogue, pourtant il ne s'y trouve plus, ni serpentines, ni gabbros; des amphibolites et des roches volcaniques y supportent des schistes verts et reposent sur des micaschistes à grenats contenant des quartzites et des niveaux riches en fer (autrefois exploités tout le long du massif, d'où les noms de Ferrouillet, Mine de Fer, Roche Rousse, etc.), avec en plus, à la base, des migmatites. Par contre, la structure diffère de tout ce qui a été rencontré jusqu'ici dans les massifs cristallins externes. On peut en effet y reconnaître l'existence de sept anticlinaux successifs et déversés vers le Nord-Ouest. Six d'entre eux viennent se coincer vers le Sud-Ouest contre l'accident de la Pra. Ils sont constitués par les micaschistes séparés par des fonds de synclinaux formés par la série verte.

Le premier apparaît dans le Bois du Plainey, passe à la Roche Noire, lac de la Jasse, Pré de l'Arc, Habert de Crop, la Balme, les Sabottes; il repose par l'intermédiaire d'une lame de houiller sur une bande de série verte peut-être renversée.

Le second apparaît au chalet du Pra du Plainey, passe au col du Pra, Habert du Muret, Habert du Ferrouillet, et rejoint le précédent au-dessous du Grand Replomb. Le troisième passe par les Trois Laux, col de la Mine de Fer, refuge J. Collet, col de la Sitre.

Le quatrième passe par le lac Blanc, col des Lances et rejoint l'accident de la Pra à hauteur du chalet de la Pra.

Le cinquième passe au pic Lamartine, pic Coutet, lac du Grand Doménon, lac David.

Le sixième traverse en biais le cirque de la Grande Vaudaine, puis celui de la Petite Vaudaine.

Enfin le septième passe par le Grand Charnier, la Grande Lance d'Allemont et aboutit dans la Romanche à la cascade de Baton.

Cette structure rappelle nettement la tectonique d'une série de couverture décollée sur un socle rigide; mais ce socle n'a pas encore été reconnu en affleurement.

En résumé, deux éléments géologiques nouveaux, inconnus plus au Nord, apparaissent dans ce massif : 1° une importante série de roches volcaniques basiques et ultrabasiques, probablement accumulées au cours de la sédimentation et dont la série verte des Massifs cristallins externes serait l'équivalent stratigraphique latéral; 2° une tectonique différente de ce qu'on connaît ailleurs et qui fait penser à la proximité d'un socle rigide en profondeur.

(1) *Feuilles au 1/50 000e : Domène, Vizille.*

(2) P. Bordet, *Bull. Carte géol. Fr.*, n° 250, t. 54, 1956, p. 17.

(3) G. Choubert, *Trav. Lab. Géol. Univ. Grenoble*, 18, 1936, p. 67.

(Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique, Paris.)

GLACIOLOGIE. — *Sur la datation des couches de névé dans l'Antarctique à partir de leur concentration en deutérium.* Note de MM. **René Botter**, **Claude Lorius** et **Guy Nief**, présentée par M. André Danjon.

La relation entre la teneur en deutérium et la température de formation des précipitations est utilisée pour dater les couches de névé, compte tenu des conditions physiques généralement différentes, suivant les saisons, au sein de la troposphère antarctique.

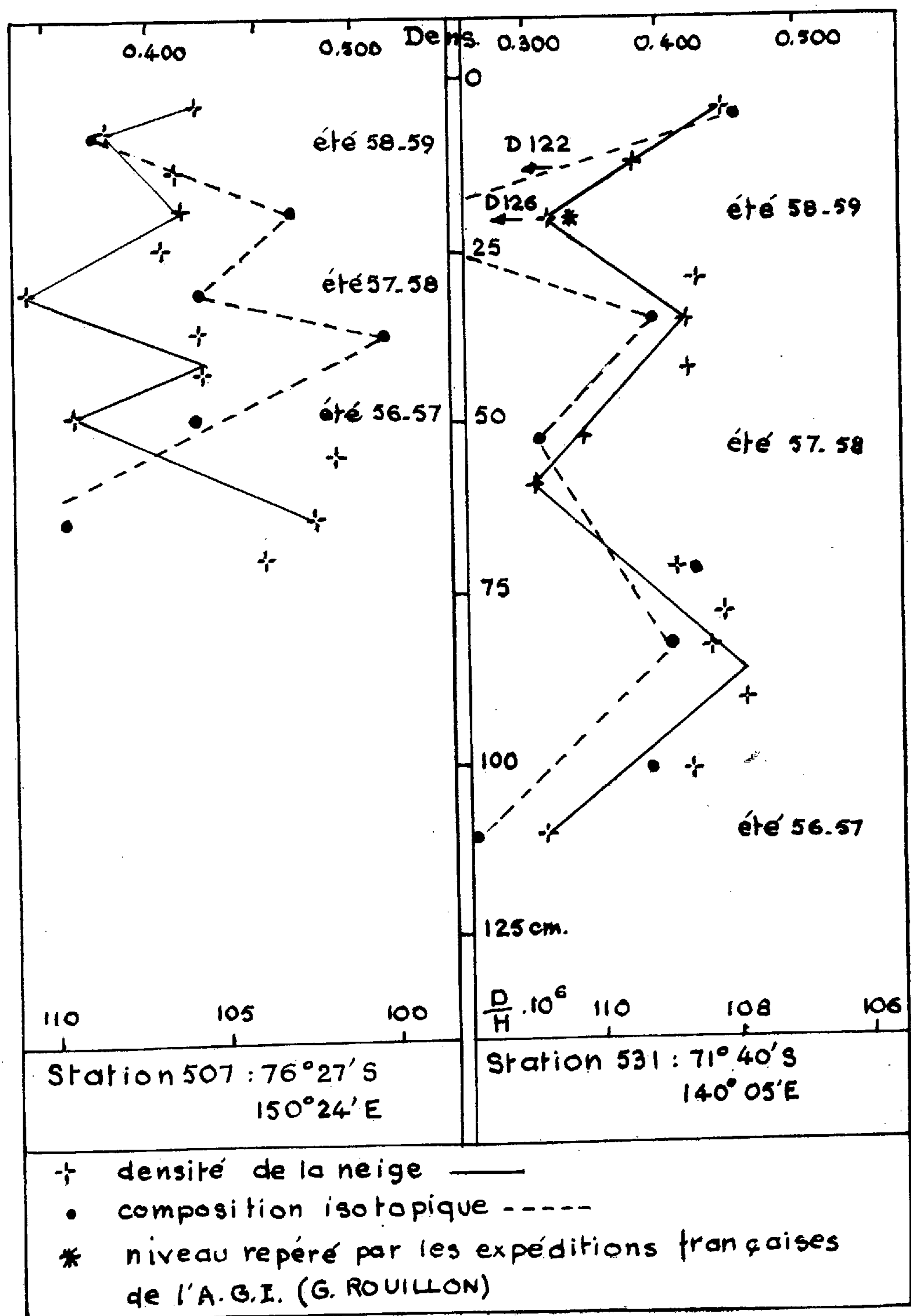
L'accumulation de la neige est une des données importantes de la climatologie antarctique; elle est une mesure de base nécessaire à l'étude de la formation et de l'évolution de ce continent. Les glaciologues étudient la superposition annuelle des couches de névé à l'aide de profils stratigraphiques dont l'interprétation est très souvent délicate. Cette Note a pour but de préciser la contribution que peut apporter la connaissance de la teneur en deutérium au problème de la datation saisonnière de ces différentes couches.

1. Une précédente Communication [1] a mis en évidence une relation entre la teneur en deutérium des précipitations sur le plateau antarctique et leur température de formation. Une étude réalisée dans une station côtière [2] a conduit à une relation comparable.

2. *Étude des conditions de température dans les formations nuageuses d'été et d'hiver.* — Différents auteurs [2], [3] ont montré l'existence d'une différence systématique de 5 à 10° C entre les températures moyennes de la troposphère en hiver et en été s'établissant de façon brutale. Nous avons pour notre part calculé, à partir de radiosondages réalisés en deux stations, la température moyenne des formations nuageuses pour les jours où l'on a effectivement noté des précipitations. A la base côtière Dumont d'Urville (66° 40′ S, 140° 01′ E), les valeurs obtenues pour des périodes de trois mois centrées autour des solstices sont : $-12{,}5 \pm 4°$ C en été et $-20 \pm 7{,}5°$ C en hiver. A la station continentale de Vostok (72° 08′ S, 96° 35′ E) les résultats correspondants sont : $-32{,}5 \pm 4{,}5°$ C et $-42{,}5 \pm 7{,}5°$ C. Les valeurs moyennes en un même point sont nettement différenciées.

3. *Application à la datation des couches de névé.* — Les couches de neige s'accumulant successivement à la suite de ces précipitations doivent donc avoir des teneurs en deutérium différentes [1]. Au cours d'un raid de 2 500 km [4] nous avons effectué près de 100 prélèvements destinés à l'étude de la datation saisonnière des couches de névé.

Nous avons choisi de présenter ici deux profils pour lesquels l'interprétation glaciologique [8] conduit à des conclusions nettes. Les couches de moindre résistance à la pénétration et de faible densité, formées de grains plus gros présentant des formes de recristallisation, sont caracté-


0.400
0.500
Dens.
0.300
0.400
0.500
0
été 58.59
D 122
D126
été 58.59
25
été 57.58
50
été 56.57
été 57. 58
75
100
été 56.57
125 cm.
110
105
100
D/H .10^6
110
108
106
Station 507 : 76°27′ S
150°24′ E
Station 531 : 71°40′ S
140° 05′ E
densité de la neige
composition isotopique
niveau repéré par les expéditions françaises
de l'A.G.I. (G. ROUILLON)

ristiques de formations d'été. La valeur de la densité est, dans ces deux cas, représentative des autres données stratigraphiques; sa variation en fonction de la profondeur nous permet la détermination des niveaux annuels. L'analyse des isotopes de l'hydrogène donne des points représentatifs qui suivent la même allure. A l'exception de l'échantillon pris dans la couche hiver 1956 à la station 507, la teneur en deutérium est suffisante pour caractériser les différents niveaux et permettre leur datation. Ces premiers résultats permettent de conclure à l'utilité de cette méthode.

4. *Conditions limitatives.* — Sur les autres profils étudiés nous avons pourtant parfois obtenu des valeurs dont l'interprétation est délicate. La datation saisonnière exacte des couches est conditionnée par l'existence systématique d'une différence de température au moment de la formation des précipitations; les nombres cités au paragraphe 2 montrent que les valeurs extrêmes peuvent se recouvrir, c'est-à-dire que certaines chutes de neige peuvent ne pas être caractéristiques de leur saison. La proportion des précipitations dont la température de formation conduit à une composition isotopique aberrante pour les deux saisons peut être de l'ordre de 30.10^{-2}, mais les valeurs extrêmes que donnerait une analyse pratiquement continue en fonction de la profondeur doivent être de toute façon nettement différenciées. En dehors du fait qu'il est toujours possible qu'un niveau annuel soit manquant (accumulation nulle), il ne semble pas exister d'autres conditions restrictives. La quantité de neige transportée par le vent reste géographiquement très localisée par rapport à l'échelle de ces mesures [5], et différents travaux [6] et [7] montrent que la composition isotopique se conserve durant des périodes très longues.

5. *Conclusion.* — La concentration isotopique, caractéristique des conditions de formation des précipitations, est un élément important pour la détermination de l'accumulation dans l'Antarctique. L'utilisation de cette méthode est partiellement limitée par suite d'une certaine irrégularité des phénomènes météorologiques.

Pourtant les résultats qu'elle donne sont cependant tout aussi valables que ceux obtenus à partir de l'interprétation des profils stratigraphiques. Cette interprétation est en effet basée sur différents phénomènes physiques et mécaniques dont l'ensemble conduit à une incertitude et à une complexité assez grandes. La connaissance de la teneur en isotopes en est, en tout cas, le complément indispensable.

(1) R. Botter, C. Lorius et G. Nief, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 273.
(2) E. Picciotto, X. de Maere et I. Friedman, *Nature* (G. B.), 187, 1960, p. 857.
(3) H. Wexler, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 85, 1959, p. 196.
(4) *Victoria Land Traverse*, 1959-1960.
(5) C. Lorius, *Accumulation de neige en Terre Adélie*, U.G.G.I., Commission des neiges et des glaces, Helsinki, 1960.
(6) S. Epstein et R. Sharp, *I. G. Y.*, Bull. n° 21, 1959.
(7) W. Dansgaard, G. Nief et E. Roth, *Nature*, 185, 1960, p. 232.
(8) Données glaciologiques communiquées par MM. A. W. Stuart et A. J. Heine.

PALÉOBIOCHIMIE. — *Conchiolines de nacres fossiles.* Note de MM. **Marcel Florkin, Charles Grégoire,** Mme **Suzan Bricteux-Grégoire** et M. **Ernest Schoffeniels**, présentée par M. Robert Courrier.

Abelson [1] a mis en évidence, dans des coquilles fossiles de Mollusques, la présence d'acides aminés libres. Étudiant par la technique de la microscopie électronique les régions correspondant à la nacre de certaines coquilles fossiles, l'un de nous [2] a pu y mettre en évidence des aspects en dentelle correspondant à la structure submicroscopique des conchiolines de nacres de coquilles actuelles [3]. Le présent travail met en évidence au niveau de nacres fossiles, la présence de protides présentant la composition caractéristique [4] des conchiolines de nacres.

Débarrassées des fragments de prismes, les nacres ont été broyées au mortier. La poudre, pesée, a été lavée à l'eau bouillante jusqu'à élimination des acides aminés libres, puis soumise à l'action de portions successives d'acide chlorhydrique 6 N jusqu'à ce qu'elles ne produisent plus d'effervescence (décomposition complète du carbonate de calcium). Le résidu, après une dialyse de 20 h contre de l'eau courante, et de 4 h contre de l'eau distillée, a été évaporé à sec puis chauffé à reflux dans l'acide chlorhydrique 6 N bouillant pendant 24 h, évaporé sous pression réduite, traité par le charbon actif et amené à un volume connu. Sur des parties aliquotes de la solution, la teneur en azote aminé total et les teneurs en quinze acides aminés ont été déterminées (tableau I). La teneur en azote d'un poids déterminé de nacre est moins grande dans les nacres fossiles que dans la nacre actuelle et l'azote des acides aminés dosés représente une proportion moindre de l'azote aminé total dans les fossiles les plus anciens.

Les diagrammes de chromatographie (*fig.* 5) se rapportent à des poids analogues d'azote restant dans la nacre après le lavage des acides aminés libres, la décalcification et la dialyse. Ils présentent dans les différents cas un mélange d'acides aminés neutres correspondant à la composition des conchiolines de nacres. On pourrait opposer à la présence de ces dernières la possibilité d'une conservation *in situ*, après destruction de la conchioline, d'acides aminés liés sous la forme de carbamates à la portion minérale. Toutefois, les lavages et la dialyse après décalcification auraient éliminé des composés de cette nature. D'autre part, dans le résidu de décalcification de la nacre, on observe que des particules présentent, observées au microscope conventionnel, des réactions positives du biuret et du noir amido, lesquelles sont caractéristiques de la présence de liaisons peptidiques.

L'ensemble de ces observations doit faire conclure à la présence de protides dans les structures étudiées. Si l'on compare la composition des

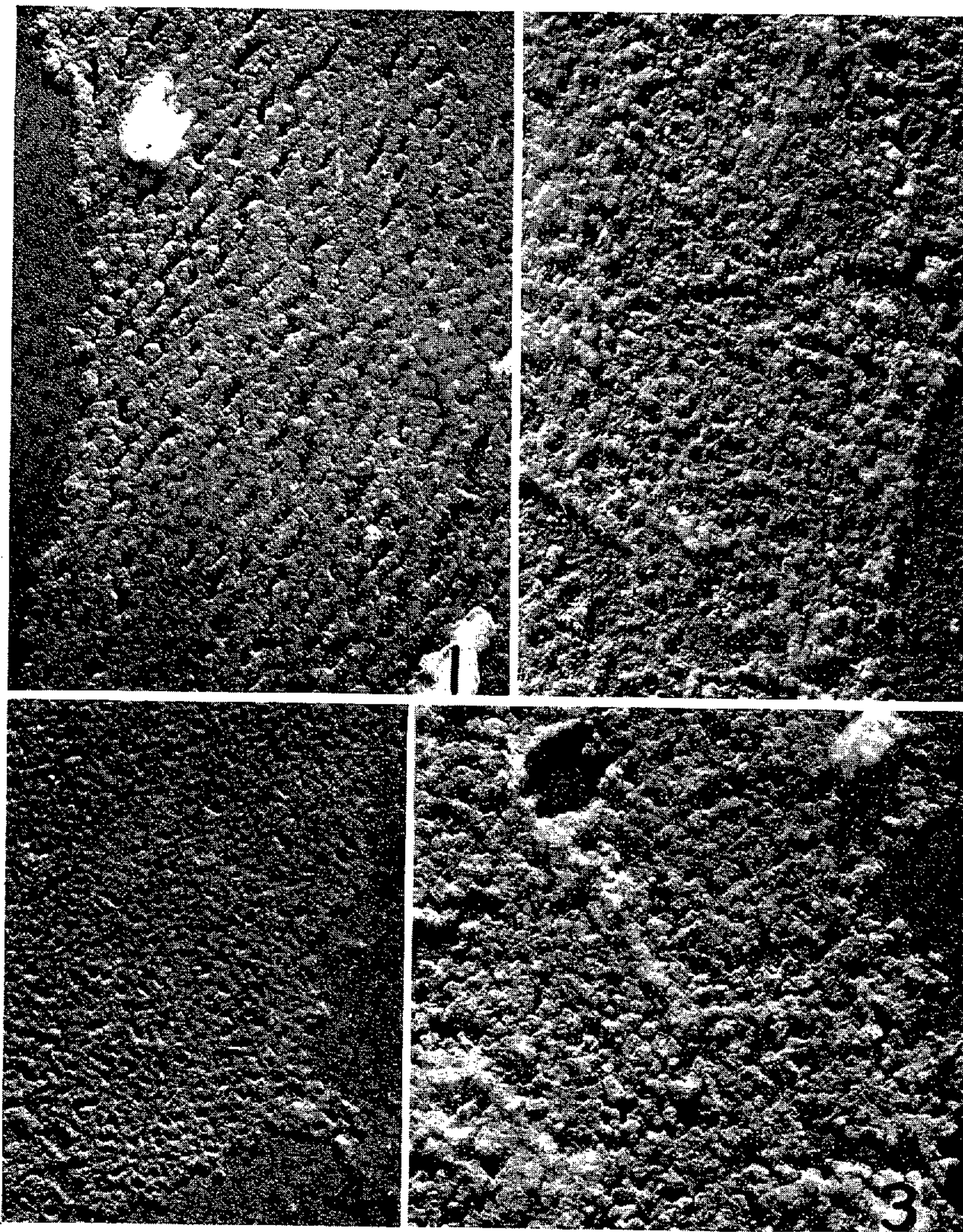


Fig. 1-4. — Micrographies de résidus organiques de nacre décalcifiée par chélation (sequestrène, titriplex).

Les résidus en suspension dans l'eau bidistillée sont dissociés par les ultrasons (*Nautilus* récent et *Iridina*), ou par agitation mécanique (*Nautilus* fossile et *Aturia*).

Des gouttes de ces suspensions sont déposées sur des grilles recouvertes de films de formvar. Après sédimentation des fragments et dessiccation, les grilles sont ombrées au palladium et examinées au microscope électronique (R. C. A. E MU-2).

Fig. 1. — *Nautilus macromphalus* SOW. (Céphalopode, Nautiloïde). Récent. Fragment de membrane réticulée, caractérisée par une structure en dentelle de type nautiloïde : travées robustes, arrondies, parsemées d'élévations nodulaires, séparant des pores allongés, irrégulièrement ovales. (G × 23 000).

Fig. 2. — *Nautilus* sp. (Céphalopode. Nautiloïde). Éocène. Débris de membrane réticulée, où les caractères du type nautiloïde sont encore décelables par endroits. Une partie des altérations de la membrane, plus fragile que le matériel restant, est due aux manipulations. (G × 23 000).

Fig. 3. — *Aturia* sp. (Céphalopode. Nautiloïde). Oligocène. Malgré l'élargissement ou l'oblitération des pores et la fracture des travées, on reconnaît dans ce débris de membrane réticulée le type de structure nautiloïde. (G × 23 000).

Fig. 4. — *Iridina spekii* Woodward (Pélécypode. Mutélide). Holocène. Fragment de membrane réticulée, où la structure en dentelle, intacte, présente les caractères de l'un des types pélécypodes : trame plus serrée, travées arrondies beaucoup plus grêles que chez *Nautilus* (*fig.* 1). Ces travées séparent des pores nombreux, généralement arrondis. (G × 23 000).

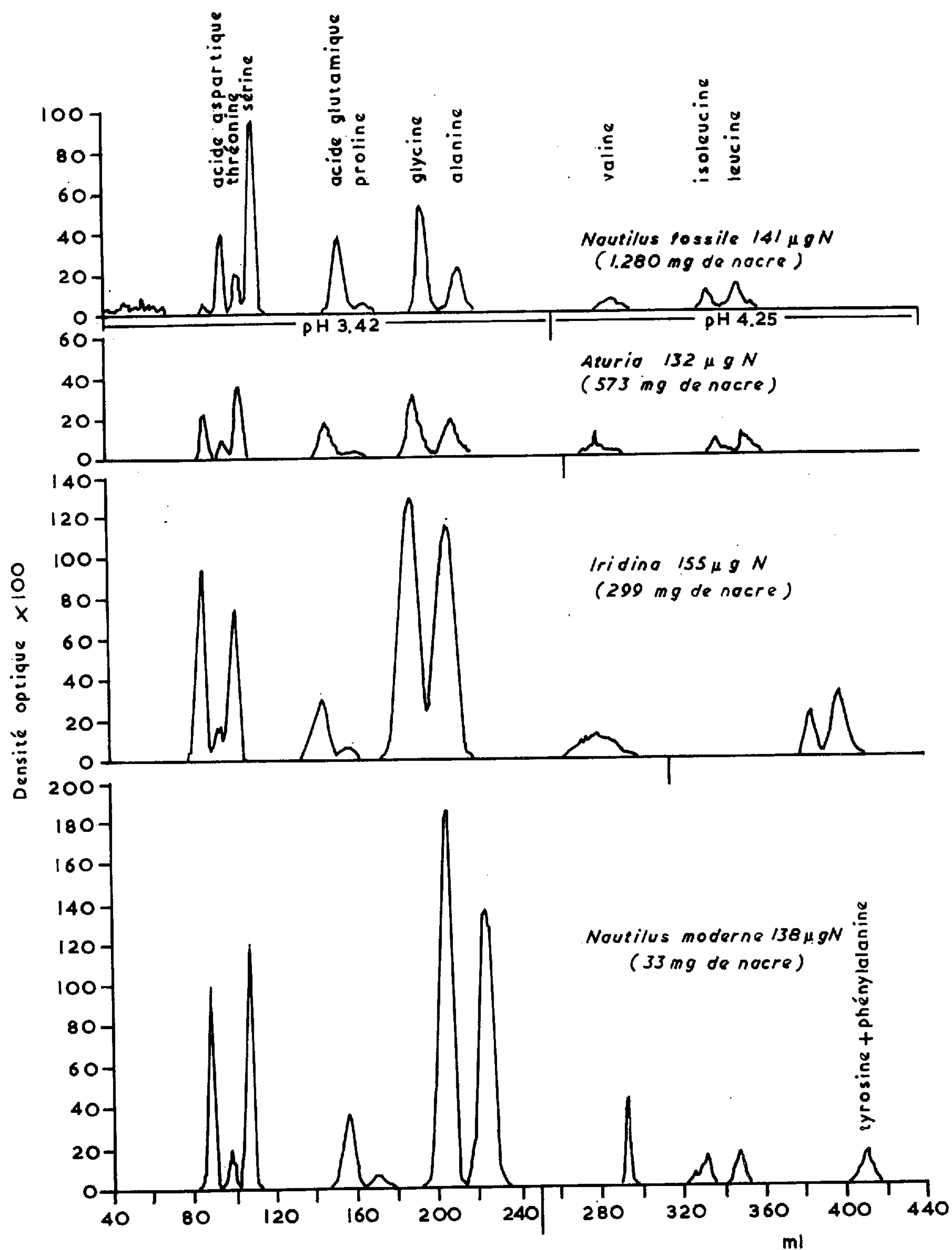


Fig. 5. — Séparation par chromatographie sur Dowex 50 selon la technique de Moore et Stein des acides aminés neutres et acides résultant de l'hydrolyse du résidu de nacre après lavage des acides aminés libres, décalcification et dialyse.

TABLEAU I.

Composition en acides aminés des conchiolines de nacres.
Détermination de l'azote total par la méthode à la ninhydrine.
Dosage des acides aminés par chromatographie sur colonne selon Moore et Stein.

	Nautilus Éocène (110 µg N/g nacre)		*Aturia* Oligocène (231 µg N/g nacre)		*Iridina* Holocène (517 µg N/g nacre)		*Nautilus macromphalus* Moderne (4.17 mg N/g nacre)	
	µg nacre.	% de N total.	% nacre.	% de N total.	µg nacre.	% de N total.	µg nacre.	% de N total.
Acide aspartique	29	2,7	42	1,9	470	9,5	3300	8,3
Thréonine	17	1,8	16	0,8	67	1,5	500	1,4
Sérine	64	7,7	60	3,5	290	7,4	3150	10,1
Acide glutamique	58	5,0	62	2,5	260	4,7	2250	5,1
Proline	11	1,2	18	1,0	81	1,9	600	1,7
Glycocolle	39	6,7	61	4,9	780	28,1	7360	33,0
Alanine	22	3,1	47	3,2	870	26,6	6700	25,2
Valine	10	1,0	24	1,2	170	3,8	690	2,0
Isoleucine	10	1,0	16	0,7	112	2,3	660	1,7
Leucine	18	1,8	28	1,3	220	4,5	720	1,8
Tyrosine	0	0	0	0	0	0	} 1100	} 2,2
Phénylalanine	0	0	0	0	0	0		
Histidine	0	0	–	–	0	0	0	0
Lysine	0	0	–	–	122	2,2	0	0
Arginine	0	0	–	–	115	1,8	0	0
TOTAL...		32,1		21,0		94,3		92,5
Ammoniaque		≈ 80 % (*)				≈ 10 % (*)		

(*) On ne peut déterminer qu'assez grossièrement la quantité d'ammoniaque présente dans l'hydrolysat du fait que les tampons utilisés pour la chromatographie contiennent toujours une certaine quantité d'ammoniaque qui s'accumule dans la résine et se superpose au pic.

TABLEAU II.

Pourcentage molaire des acides aminés
(la somme des molécules-grammes d'acides aminés étant prise comme égale à 100).

	Nautilus Eocène.	*Aturia* Oligocène.	*Iridina* Holocène.	*Nautilus* Moderne.
Acide aspartique	8,7	9,0	10,1	9,0
Thréonine	5,6	3,8	1,6	1,5
Sérine	24,0	16,7	7,8	10,9
Acide glutamique	15,6	11,9	5,0	5,5
Proline	3,7	4,8	2,0	1,8
Glycocolle	20,8	23,3	29,8	35,7
Alanine	9,7	15,2	28,2	27,2
Valine	3,1	5,7	4,0	2,2
Isoleucine	3,1	3,3	2,4	1,8
Leucine	5,6	6,2	4,0	1,9
Tyrosine	0	0	0	} 2,4
Phénylalanine	0	0	0	
Histidine	0	–	0	0
Lysine	0	–	2,3	0
Arginine	0	–	1,9	0

conchiolines (considérée comme étant révélée par les quantités d'acides aminés libérés lors de l'hydrolyse à chaud), on constate la grande similitude de la conchioline de nacre du *Nautilus* actuel et de l'*Iridina* du Holocène (tableau II). Celles de l'*Aturia* de l'Oligocène et du *Nautilus* de l'Éocène contiennent moins de glycocolle et d'alanine. Comme les teneurs en sérine et en acide glutamique, qui sont les deux autres acides aminés quantitativement importants, sont au contraire plus élevées dans ces nacres, on doit envisager la perte, par les conchiolines des nacres fossiles les plus anciennes, d'une partie de l'alanine et du glycocolle.

Un autre point intéressant est la grande différence, dans les hydrolysats des nacres les plus anciennes, entre azote aminé total et azote des acides aminés neutres identifiés par chromatographie. Dans les cas d'*Iridina* et d'*Aturia*, l'ammoniaque a pu être dosée approximativement dans les hydrolysats, par chromatographie sur colonne. Cette ammoniaque rend approximativement compte de la différence entre azote aminé total et azote des acides aminés identifiés. L'ammoniaque amidant les fonctions acides libres des acides aminés dicarboxyliques ne peut rendre compte de la quantité d'ammoniaque libérée par l'hydrolyse à chaud, et dont l'origine reste indéterminée.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) P. H. Abelson, *Scient. Amer.*, 1956, p. 3; *Geol. Soc. Amer.*, Mem. 67, 1957, p. 87; *Ann. N. Y. Acad. of Sc.*, 69, 1957, p. 276.

(2) Ch. Grégoire, *Arch. Internat. Physiol. Bioch.*, 66, 1958, p. 674; *Nature*, 184, 1959, p. 1157; *Bull. Inst. Roy. Sc. Nat. de Belgique*, 35, n° 13, 1959, p. 1.

(3) Ch. Grégoire, Gh. Duchâteau et M. Florkin, *Arch. Internat. Physiol.*, 57, 1949, p. 121; 58, 1950, p. 117; *Ann. Inst. Océanogr.*, 31, 1955, p. 1; *Experientia*, 10, 1954, p. 37; Ch. Grégoire, *J. Biophys. and Bioch. Cytol.*, 3, 1957, p. 797; *Bull. Inst. Roy. Sc. Nat. de Belgique*, 36, n° 23, 1960, p. 1.

(4) Ch. Grégoire, Gh. Duchâteau et M. Florkin, *Ann. Inst. Océanogr.*, 31, 1955, p. 1; Sh. Tanaka, H. Hatano et O. Itasaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1960, p. 543.

(*Laboratoire de Biochimie*, 17, *place Delcour, Université de Liège.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Euphorbiacées. Développement de l'embryon chez le* Phyllanthus grandifolius *L.* Note (*) de M. **Dang-Van-Liem**, présentée par M. René Souèges.

Le *Phyllanthus grandifolius* L. appartient au type fondamental du *Myosurus minimus* L. (1). Il se distingue du *Phyllanthus Niruri* L. par sa tétrade en A_2 et par un suspenseur très rudimentaire, pratiquement impossible à identifier aux stades âgés.

Les Euphorbiacées pour lesquelles ont été déterminées avec précision les lois du développement embryonnaire, font partie, dans la classification périodique (2), soit de la famille embryogénique du *Senecio vulgaris* L., soit de celle du *Myosurus minimus*. C'est ce qui donne un intérêt tout particulier aux recherches minutieuses effectuées par R. P. Singh sur le *Phyllanthus Niruri* L. (3). Il ressort nettement que la tétrade est linéaire dans cette espèce, ce qui créerait une différence très nette entre les *Phyllanthus* et toutes les Euphorbiacées qui procèdent de tétrades en A_1 ou en A_2. Il est malheureusement difficile d'accepter l'interprétation que l'auteur donne des figures qui font suite à ce stade, ce qui nous a conduit à vérifier les lois de développement chez un autre *Phyllanthus*, le *P. grandifolius*. Des précisions à ce sujet sont d'autant plus souhaitables que les Phyllanthoïdées se distinguent de toutes les Euphorbiacées par la présence constante de deux ovules dans chaque loge et l'absence d'appareil sécréteur.

A l'embryon bicellulaire (*fig.* 1) fait suite, à la seconde génération, une tétrade en A_2 (*fig.* 2 et 3). Dans les figures 4 et 5 on assiste à la division de l'étage *ca*, c'est-à-dire au début de la formation des quadrants. Les octants sont obtenus par division transversale des quadrants (*fig.* 6). A ce stade, qui correspond à la troisième génération, *cb* n'a produit que cinq cellules groupées dans les étages *m* et *ci*. Les octants supérieurs fournissent la partie cotylée, les octants inférieurs, la partie hypocotylée, sans qu'il soit possible d'établir de règle dans leur mode de cloisonnement (*fig.* 7, 8, 9 et 10). L'étage *m*, à l'aide de cloisons obliques, donne les initiales de l'écorce au sommet radiculaire, *iec* (*fig.* 11). La portion médiane de la coiffe est fournie par les autres cellules qui proviennent de *m*. L'étage *ci* donne un suspenseur si rudimentaire qu'il n'est pratiquement plus identifiable aux stades âgés (*fig.* 12). Peut-être, dans certains cas, au-dessous de l'assise calyptrogène, *ci* participe-t-il à la formation de la partie inférieure de la coiffe.

Le *Phyllanthus grandifolius* se rattache ainsi au type embryonomique du *Myosurus minimus* défini par les formules : $cb = iec + co + s$; $ca = pvt + pco + phy + icc$.

Son développement embryonnaire est identique à celui des Euphorbes ([4]), ([5]) et des *Acalypha* ([6]), ([7]).

Il existerait de la sorte des rapports étroits entre l'embryogénie de certaines Phyllanthoïdées et celle d'Euphorbiacées appartenant à d'autres sous-familles. Cependant, au sein même du genre *Phyllanthus*, il semble

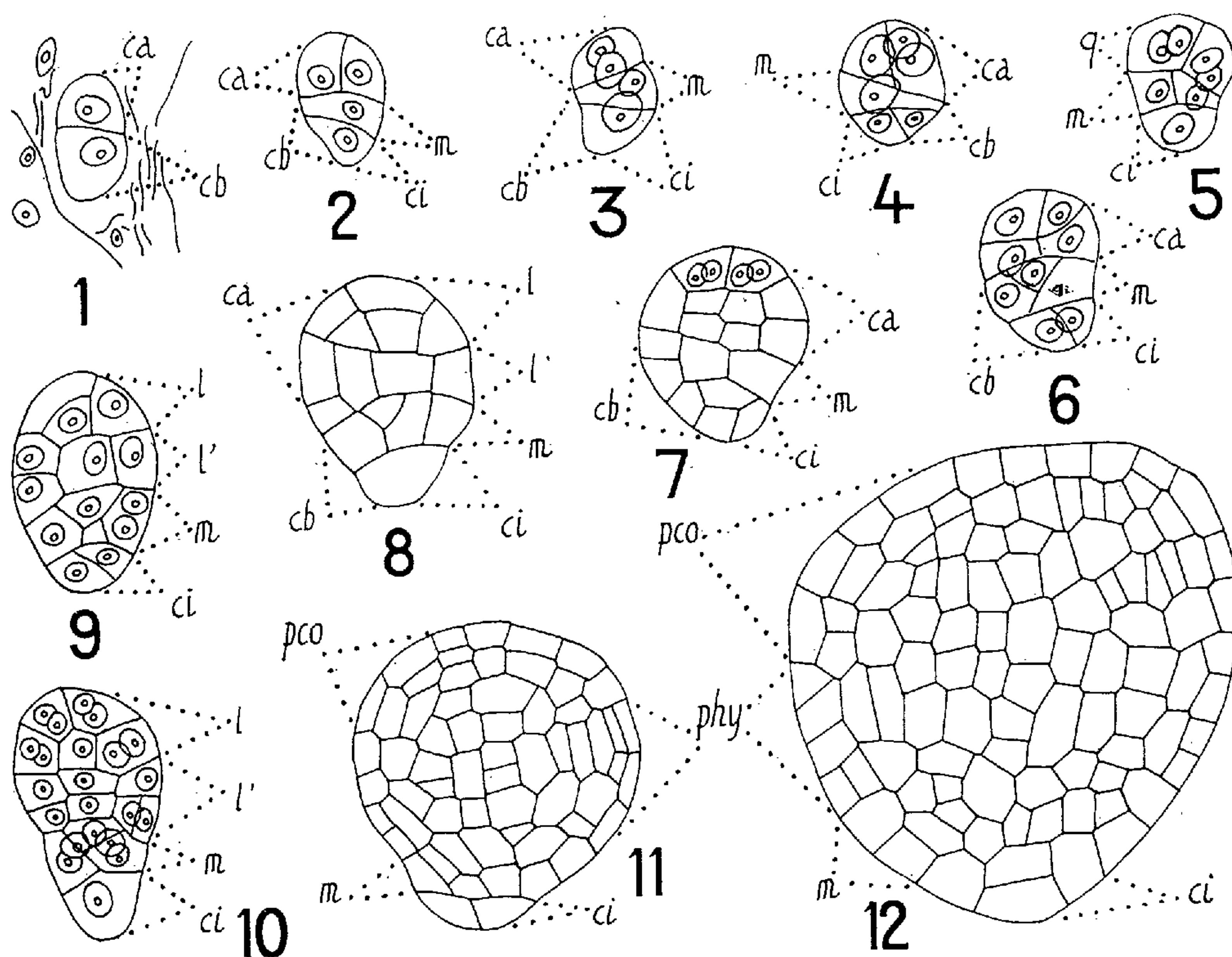


Fig. 1 à 12. — *Phyllanthus grandifolius* — L. Les principaux stades du développement de l'embryon : *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* et *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci* ou groupes cellulaires qui en dérivent; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs et *l'*, octants inférieurs; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *iec*, initiales de l'écorce de la racine (G × 370).

bien que les embryons de certaines espèces procèdent de tétrades en C_2 et non pas en A_1 ou A_2. Cette différence, à notre avis, n'intervient probablement pas dans les destinées de la cellule basale du proembryon bicellulaire. Elle serait, par suite, assez faible et s'expliquerait par l'étendue du genre qui groupe près de 500 espèces, réparties en de nombreuses sections : le *Phyllanthus grandifolius* appartient à la section *Asperandra* (Klotzsch), le *Phyllanthus Niruri*, à la section *Euphyllanthus* (Griseb.) ([8]).

(*) Séance du 9 janvier 1961.

([1]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 686; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 58, 1911, p. 542, 629, 718; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 59, 1912, p. 23, 51.

([2]) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., partie spéciale : 1re *période du système*, Hermann, Paris, 1948.

([3]) R. P. Singh, *Agra Univ. Journal of research* (Sc.), 5, 1956, p. 163, 167.

([4]) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 73, 1926, p. 245, 260 (*Euphorbia exigua* L.).

([5]) Dang-Van-Liem, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2378 (*Euphorbia palustris* L.).

([6]) B. M. Johri et R. N. Kapil, *Phytomorphology*, 3, 1953, p. 137-151 (*Acalypha indica* L.).

([7]) R. N. Kapil, *Phytomorphology*, 10, 1960, p. 174-184. (*Acalypha brachystachya* L.)

([8]) A. Engler et K. Prantl, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, Leipzig, 1931, 19 *c*, p. 62-64.

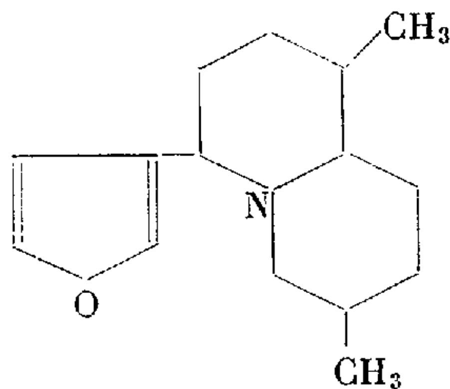
(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques propriétés physiologiques de la déoxynupharidine.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Au contraire des Nymphéacées d'Europe, auxquelles on attribue communément des propriétés neuro-sédatives ([1]), le *Nuphar japonicum* DC., qui appartient à la même famille végétale et qui, au Japon d'où il est originaire, est connu sous le nom de Kawahone, y est employé comme « tonique » ([2]).

La chromatographie sur papier a permis à Teiji Ukaï, Yoshio Arata, Tsutomu Ohashi et Seiji Seto ([3]) de déceler la présence dans le *Nuphar japonicum* DC. de quatre alcaloïdes, la nupharidine, la déoxynupharidine, la nupharamine et une base encore insuffisamment connue.

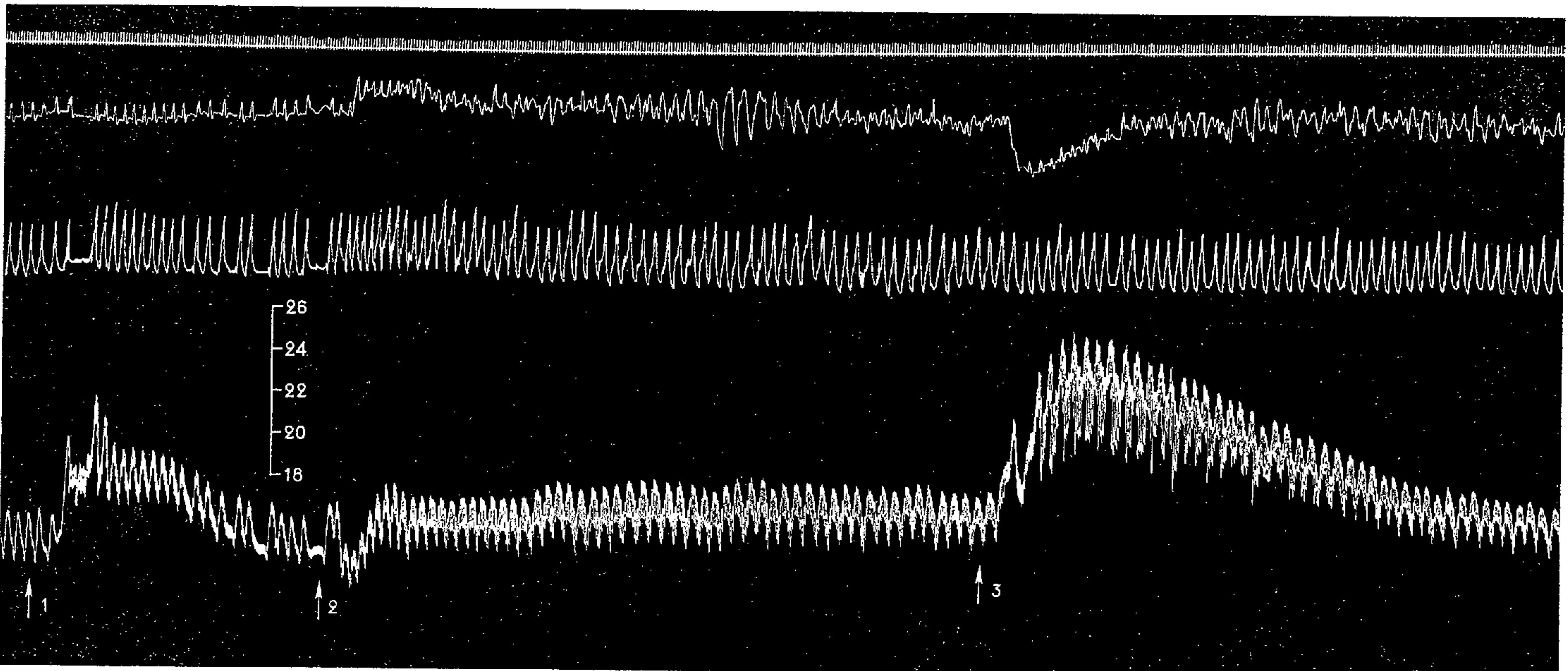
La déoxynupharidine, qui paraît être l'alcaloïde le plus important du *Nuphar japonicum* DC., a été l'objet de nombreux travaux chimiques japonais. Il nous suffit de rappeler ici, d'une part que Munio Kotake, Shiro Kusumoto et Takashi Ohara ([4]) ont attribué à la déoxynupharidine une formule de constitution qui en fait la 1.7-diméthyl-4-(3-furyl)quinolizidine



d'autre part, que Takeo Kaneko, Ichiro Kawasaki et Tadashi Okamoto ([5]) ont réussi à réaliser la synthèse de la *d-l*-déoxynupharidine.

Le Professeur Shiro Kusumoto nous ayant offert quelques décigrammes de chlorhydrate de déoxynupharidine purissime, nous avons pu les utiliser à quelques expériences pharmacologiques qui nous ont appris que cet alcaloïde a une action tout à fait différente de celle de la nupharine que nous avons fait connaître il y a plusieurs années ([6]).

Le tracé ci-joint montre que la déoxynupharidine est presque totalement dépourvue du puissant pouvoir excito-respiratoire que nous avons découvert à la nupharine. Sous l'action de 8 mg de déoxynupharidine par kilogramme, la fréquence des contractions respiratoires n'a été que très faiblement augmentée, puisque leur nombre en 20 s n'a passé que de 5 à 8, puis à 6. La pression carotidienne a subi des modifications qui l'ont fait passer de 161 à 146, 168, 144, 176, 168, 175, 180, 174, 180, 174, 178, 176, 178, 176, 178, 176, 178 et 175, c'est-à-dire finalement à 14 mm au-dessus



Chien de 15 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg). 1re ligne : temps en secondes; 2e ligne : contractions de la musculature circulaire de l'intestin grêle enregistrées par la méthode du ballon; 3e ligne : mouvements respiratoires enregistrés par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey; 4e ligne : modifications de la pression carotidienne enregistrées au moyen du ménomètre à mercure. On a injecté, dans la saphène, en 1 et en 3, 0,02 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 2, 120 mg de chlorhydrate de déoxynupharidine en solution dans 30 ml de soluté physiologique de chlorure de sodium. Tracés réduits de moitié.

de son niveau initial. L'amplitude des contractions cardiaques a été très fortement augmentée. Sur l'intestin grêle, la déoxynupharidine a montré une légère action excito-motrice qui s'est traduite par une augmentation du tonus puis par une augmentation de l'amplitude des contractions de la musculature circulaire.

Mais ce qui éloigne le plus la déoxynupharidine de la nupharine, c'est l'influence qu'elle exerce sur les effets moteurs et inhibiteurs de l'adrénaline. Alors que, après l'injection de 0,02 mg d'adrénaline, la pression carotidienne s'était levée initialement de 55 mm Hg (en fait de 162 à 217) et était revenue à son niveau initial en 66 s, elle se haussa — quand l'animal eut été soumis à l'influence de la déoxynupharidine — de 75 mm Hg (en fait de 175 à 250) et ne se retrouva à son niveau primitif qu'en 192 s. L'action intestino-inhibitrice de l'adrénaline qui, au début de l'expérience, ne s'était manifestée que par une très légère diminution du tonus, se traduisit, sous l'influence de la nupharidine, par une chute très forte de ce tonus. Ajoutons que la déoxynupharidine a totalement supprimé l'action apnéisante de l'adrénaline qui était bien marquée initialement et alors que l'hypertension produite par cette substance était cependant plus faible et moins durable. Ainsi donc la déoxynupharidine s'ajoute à la liste déjà longue des principes actifs de drogues défatigantes auxquelles nous avons reconnu le pouvoir d'augmenter les effets de l'adrénaline et pour lesquels nous avons établi un nouveau groupe pharmacologique, celui des sympathicosthéniques, dont l'ibogaine, principe actif du *Tabernanthe Iboga* Baillon constitue le type.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) H. Leclerc, *La Presse médicale*, 1933, p. 1760; J. Delphaut et J. Balansard, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 1667.

(2) Junzo Arima et Buyu Takahashi, *Yakugakuzasshi*, 52, 1931, p. 815.

(3) Teiji Ukaï, Yoshio Arata, Tsutomu Ohashi et Seiji Seto, *Ann. Rep. Fac. Pharm. Kanazawa Univ.*, 3, 1953, p. 8.

(4) Munio Kotake, Shiro Kusumoto et Takashi Ohara, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 29, 1957, p. 195.

(5) Takeo Kaneko, Ichiro Kawasaki et Tadashi Okamoto, *Chemistry and Industry*, 1959, p. 1191.

(6) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 386; *Bull. Acad. Méd.*, 126, 1942, p. 154.

(*Centre de Recherches Raymond-Hamet*, 14, *rue de la Glacière*, *Paris*, 13e.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *La séparation des constituants des huiles de Chaulmoogra par cristallisation fractionnée des complexes acides gras-urée.* Note (*) de M[lle] **Marie-Thérèse François** et M. **Jean Pelt**, présentée par M. Marcel Delépine.

On s'accorde généralement pour rapporter à la nature particulière des acides gras constituant leurs glycérides, l'activité antilépreuse des huiles dites de chaulmoogra (huiles extraites de graines d'espèces asiatiques appartenant notamment aux genres *Hydnocarpus* et *Taraktogenos* ou d'espèces africaines des genres *Caloncoba* et *Camptostylus*). Ces acides gras sont, en effet, particularisés par l'existence d'un noyau cyclopenténique associé à une chaîne de 10 atomes de carbone : acide hydnocarpique, ou de 12 atomes de carbone : acide chaulmoogrique (chaîne saturée) et acide gorlique (chaîne monoéthylénique). De multiples séjours à l'Institut Marchoux de Bamako ont permis au Médecin-Colonel P. Laviron et à ses collaborateurs J. Tisseuil et P. Rivoalen ([1]) de se persuader que le gorlate d'éthyle possède une activité thérapeutique exceptionnelle.

Notre objectif était donc, pour répondre aux besoins d'une expérimentation clinique nécessairement prolongée en raison de la nature même de la maladie à traiter, de rechercher une méthode simple de préparation d'un acide gorlique « techniquement » pur.

La difficulté est due à la teneur relativement faible en acides gras des glycérides de la matière première. Les espèces africaines que nous avons eu l'occasion d'examiner en contiennent moins de 20 % ([2]). Il était donc illusoire d'espérer isoler, par les voies de l'analyse immédiate, le trigorlide naturel simple, et des tentatives de transestérification dirigée suivant la méthode de Eckey ([3]), pour rassembler sur une seule molécule de glycérol l'acide gorlique disséminé à l'état de monoester, devaient *a priori* être peu efficaces, ce que l'expérience, tentée cependant, a vérifié.

Deux voies classiques restaient ouvertes : celle de la cristallisation fractionnée des acides gras totaux dans un solvant convenablement choisi, et celle de la distillation de leurs esters sous pression réduite. Les résultats qu'on peut espérer obtenir à partir de l'huile de gorli, ont été indiqués par E. André ([4]) et D. Jouatte ([5]); ils sont laborieux et d'un faible rendement. Nous avons cependant expérimenté la méthode de cristallisation fractionnée dans l'acétone des acides gras de *Caloncoba Welwitschii* et de *Caloncoba echinata* en opérant à la température de — 18°, et obtenu, après deux séries de cristallisations, des eaux-mères dont l'évaporation fournissait des acides gras possédant un indice d'iode de 141,3 (indice d'iode théorique de l'acide chaulmoogrique 90,7, indice d'iode de l'acide oléique 90,1, indice d'iode de l'acide gorlique 182,6), soit un mélange

contenant environ 60 % d'acide gorlique. Mais la difficulté de pousser plus avant le fractionnement ne nous a pas beaucoup engagés à poursuivre la séparation par cette méthode.

Les nombreux résultats favorables obtenus dans des voies diverses par l'application de la découverte de F. Bengen et W. Schlenk ([6]), relative à la formation de complexes avec l'urée, nous offraient une possibilité nouvelle, puisque nous nous trouvions dans des conditions favorables d'un mélange d'acide palmitique, d'acide oléique et d'acides cyclopenténiques à chaînes saturées ou non. Ces derniers offraient cependant une inconnue, liée à la particularité de leur structure.

La méthode générale de Schlenk a été appliquée dans les conditions suivantes : une solution méthanolique des acides gras totaux issus de l'huile de gorli (seule matière première abondante dont nous disposions) est additionnée d'une solution saturée d'urée dans le méthanol. Un précipité se forme immédiatement, on le recueille et l'on porte la solution à des températures régulièrement décroissantes et jusqu'à — 18°. Les produits cristallins formés sont recueillis et les eaux-mères sont additionnées d'une nouvelle quantité de solution saturée d'urée. Une masse cristalline se sépare et l'on obtient, en définitive, un liquide qui reste limpide.

Chaque fraction est alors traitée par une solution diluée d'acide chlorhydrique qui libère les acides gras et ceux-ci sont lavés, recueillis et séchés suivant les méthodes classiques. On détermine le poids et l'indice d'iode de chacune des fractions. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant (quantités mises en œuvre au départ, 100 g d'acides gras dans 200 ml de méthanol et 100 g d'urée dans 600 ml du même solvant).

Conditions opératoires.	Fractions.	Poids (g).	Indice d'iode.	Composition.
20°	1	5,5	59	Acides palmitique et chaulmoogrique
1 h à 0°	2	10	80	
24 h à 0°	3	12,5	86,5	Acide chaulmoogrique pratiquement pur
1 h à —10°	4	27,5	89,2	
24 h à —10°	5	25	90,5	
24 h à —18°	6	5	112	Acides chaulmoogrique, oléique et gorlique
+20 g urée dans 120 ml... 24 h à —18°	7	7	156	Acide gorlique 70 %
	Résidu	5,5	170,6	» » 88 %

L'examen du tableau montre que, pratiquement, tout l'acide gorlique est collecté dans la fraction 7 et le résidu.

Il paraît possible de donner une méthode de préparation simple de l'acide gorlique « techniquement pur » et d'extraire simultanément du mélange de l'acide chaulmoogrique pratiquement pur (65 % du poids initial).

Le fractionnement sera opéré comme il suit : on mélange la solution d'acides gras avec une solution saturée d'urée (acides gras-urée à poids

égaux) et l'on porte le mélange pendant 1 h à 0°, on récolte les cristaux formés (totalité de l'acide palmitique et acide chaulmoogrique); la solution est abandonnée à — 10° pendant 24 h, le précipité est constitué par le complexe de l'acide chaulmoogrique pratiquement pur; les eaux mères, portées à — 18° pendant 24 h, fournissent une petite quantité d'un mélange principalement constitué d'acides monoéthyléniques (acide chaulmoogrique accompagné d'une petite quantité d'acide oléique). La fraction restée limpide correspond à une teneur moyenne de 80 % en acide gorlique. On peut améliorer la séparation de celui-ci par addition d'une nouvelle quantité de solution saturée d'urée.

Ce procédé s'applique également aux esters éthyliques des acides gras du chaulmoogra, et les résultats obtenus sont en tout point comparables.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) J. Tisseuil et P. Rivoalen, *Bull. Soc. Path. exot.*, 31, 1938, p. 819.
(2) M.-Th. François et J. Pelt, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 315.
(3) E. W. Eckey), *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1948, p. 1183.
(4) E. André, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 1089.
(5) D. Jouatte, *Thèse Pharm.*, Paris, 1927.
(6) F. Bengen et W. Schlenk, *Experimenta*, Basel, 5, 1949, p. 200.

(*Faculté de Pharmacie, Nancy.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Localisation cytologique des bactéries présentes dans les tubercules de Pomme de terre.* Note de M. **Bernard Montuelle**, présentée par M. Roger Gautheret.

Après avoir provoqué la prolifération des bactéries à l'intérieur des tubercules de deux manières différentes, on note la présence, dans les cellules, soit de cocci, soit de bacilles.

Des expériences, dont nous avons précédemment rendu compte ([1]), nous ont permis de montrer l'existence de bactéries dans les tissus de tubercules de Pomme de terre indemnes de maladies bactériennes connues.

Notre démonstration reposait jusqu'ici sur la prolifération de ces organismes, provoquée, dans un milieu de culture, par l'introduction d'un explantat prélevé stérilement à l'intérieur des tissus. Opérés sur de nombreux tubercules de 12 variétés différentes, ces examens se sont toujours montrés positifs.

Ces constatations posent plusieurs problèmes : 1° ceux de l'origine des bactéries et de la détermination des souches que nous n'envisagerons pas présentement; 2° celui du rôle de ces micro-organismes; à cet égard, nous ferons seulement remarquer que leur présence constante dans chaque tubercule, quelle que soit l'époque du prélèvement, tend à éliminer l'hypothèse pathologique, au sens strict du terme, pour faire penser plutôt à une participation éventuelle au métabolisme normal des cellules hôtes. Le troisième point, enfin, est celui de la localisation cytologique des « parasites »; il fait précisément l'objet de cette Note.

Ayant à faire la distinction, dans les tissus, entre les bactéries et les nombreux corps figurés de la cellule, en particulier les chondriosomes, nous nous sommes adressés aux méthodes déjà utilisées dans ce but et avons retenu celle de Milovidov ([2]). Le fixateur est un mélange d'acide chromique et de bichromate, les colorants sont la rubine S et le bleu de Volkonsky, suivis de différenciations. Dans ces conditions les bactéries apparaissent, selon l'auteur, le plus souvent colorées en bleu et le chondriome en rouge.

Il nous a semblé intéressant, pour se placer dans les conditions d'examen les plus favorables, d'utiliser du matériel dans lequel nous avions expérimentalement provoqué la multiplication des germes ([1]). Deux traitements différents sont donc appliqués aux pommes de terre avant de les soumettre à la technique de Milovidov.

Dans le premier, les tubercules lavés, stérilisés au sublimé à 2/1000 pendant 30 mn, rincés à l'alcool, flambés, sont plongés dans un bouillon nutritif en quantité suffisante pour l'immersion. Huit jours écoulés, si le milieu est resté limpide, des fragments de l'organe sont fixés.

Le second traitement consiste, après stérilisation comme ci-dessus, en un bain de paraffine bouillante qui complète la destruction des germes superficiels, suivi d'un second trempage, répété plusieurs fois mais à la température de 50°, destiné à former, autour du tubercule après refroidissement, une carapace l'isolant complètement. Un séjour de 8 jours, dans cet état, précède le découpage des fragments à fixer et à inclure suivant la technique habituelle.

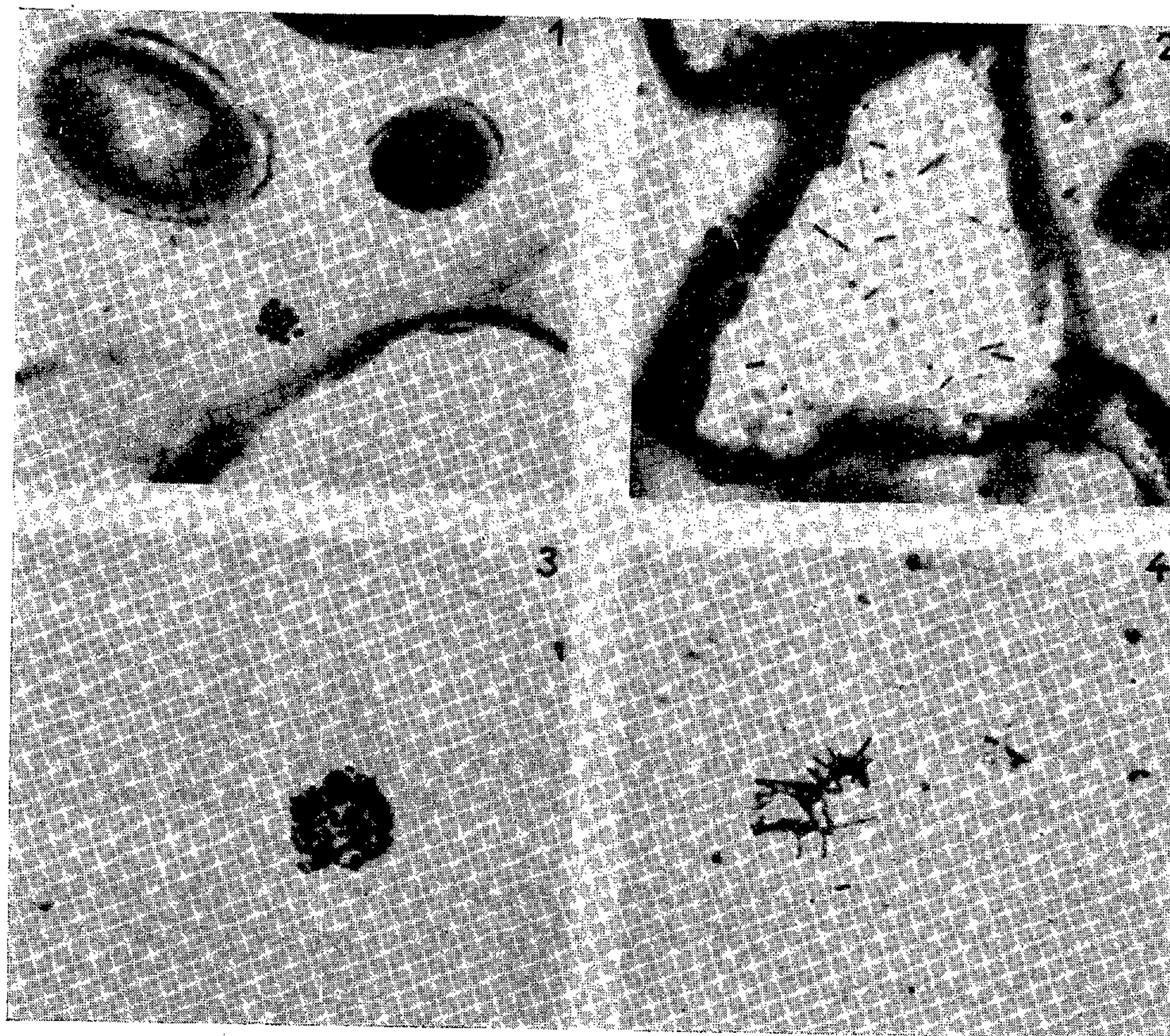


Fig. 1. — Tubercule immergé : coupe.
Fig. 2. — Tubercule paraffiné : coupe.
Fig. 3. — Tubercule immergé : jus.
Fig. 4. — Tubercule paraffiné : jus.

L'observation des coupes correspondantes au premier traitement, révèle l'existence, dans certaines cellules, de bactéries colorées en bleu. Elles se présentent sous forme de petits cocci, rarement isolés, souvent groupés en colonies rondes et réunis par une substance d'allure mucilagineuse. Elles semblent avoir tendance à se répartir sur le pourtour de la cellule et dans le voisinage des grains d'amidon (*fig.* 1). Elles sont assez nombreuses dans la zone qui se trouve à faible distance du liège, mais il s'en trouve également, en moins grand nombre, dans la région centrale du tubercule.

L'examen des coupes correspondantes au second traitement, ne nous a pas permis de retrouver les familles de cocci que nous venons de décrire. Par contre, on y remarque, ça et là, des cellules qui renferment un certain nombre de bâtonnets colorés en rouge qui par leur taille, leur forme et leur disposition se présentent comme des bacilles. Leur nombre varie de 1 à 20 par cellule. En général, lorsqu'ils sont nombreux, nous constatons corrélativement la disparition des grains d'amidon (*fig.* 2). Nous n'avons pu trouver de répartition spéciale; il n'y a pas de zones à bacilles qui pourrait faire penser à une propagation de cellule à cellule.

Afin d'éliminer toute confusion possible avec les éléments du chondriome et en raison de la coloration rouge des bacilles, nous avons opéré de la même façon, mais sur du matériel préalablement traité par un fixateur contenant de l'acide acétique; nos observations ont été identiques.

Nous avons par ailleurs trouvé une confirmation de nos résultats dans l'examen des frottis de jus des deux catégories de tubercules. En effet, nous avons rencontré, dans le premier cas, des colonies rondes de cocci(*fig.* 3) et dans le second des groupes de bacilles (*fig.* 4).

L'ensemble des observations ci-dessus résumées nous permet de tirer les conclusions suivantes :

La présence de bactéries dans les tubercules de Pomme de terre qui reposait jusqu'ici sur des expériences d'isolement, reçoit une confirmation cytologique.

Les bactéries se trouvent non pas dans les espaces intercellulaires mais bien dans les cellules.

Dans les conditions expérimentales définies, il ne peut être question de l'introduction de micro-organismes extérieurs mais bien du développement de ceux qui existaient dans les cellules.

Il ne peut s'agir de chondriome puisque, dans le cas des cocci, la coloration est sélective et que l'acide acétique n'a pas modifié les observations dans le cas des bacilles.

Les examens de frottis de jus concordent avec les constatations cytologiques.

Chacun des deux traitements a provoqué la prolifération de bactéries différentes en relation, sans doute, avec les diverses modifications physiologiques subies.

Les modifications de métabolisme de l'« hôte » conduisent à des variations dans la qualité et la quantité des micro-organismes, ce qui permet de penser qu'ils ne sont pas inertes dans les cellules.

(1) B. Montuelle, *Bull. Soc. Bot. Nord de la France*, 12, 1959, p. 140-144.
(2) P. F. Milovidov, *Bull. Histol. Appliq.*, 5, 1928, p. 382-391.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Lille.*)

ZOOLOGIE. — *Une technique simple d'extraction du venin des nématocystes d'*Anemonia sulcata. Note (*) de M. **Robert Weill**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les chocs électriques provoquent la décharge générale des nématocystes *in situ* et l'éjaculation de leur venin. On peut ainsi obtenir, dans l'eau de mer, des solutions de venin exemptes de toute altération, adultération et impureté, suffisamment concentrées pour rapidement paralyser et tuer des Seiches, utilisées comme test. On peut obtenir des solutions toxiques comparables en soumettant les Actinies à des chocs thermiques, ou en les plongeant dans l'eau distillée.

L'importance éthologique du venin des nématocystes, le caractère souvent spectaculaire, voire dramatique (*cf.* Southcott, 1960), de son action sur l'Homme, ont suscité de très nombreuses recherches en vue d'établir sa nature chimique (Richet et Richet et Portier, 1902-1904; Perret, 1907; Dujarric de la Rivière, 1915; Ackermann, Holtz et Reinwein, 1923; Cantacuzène, 1925; Cosmovici, 1925; Ackermann, 1927, 1953, 1954, 1955; Sonderhoff, 1936; Welsh, 1953). Hormis les indications histochimiques de Boisseau (1952), elle reste cependant inconnue, les procédés utilisés en vue de l'isolement de ce venin ayant abouti à préparer des substances variées, complexes, plus ou moins bien définies, aux effets physiologiques souvent très intéressants, mais dont l'origine exacte est indéterminable, rien ne permettant de démontrer qu'elles proviennent des nématocystes plutôt que des autres éléments tissulaires, et l'inverse étant souvent davantage probable (Weill, 1934). La technique indiquée par Phillips (1956) et Phillips et Abbott (1957) permet d'isoler des nématocystes intacts de *Metridium* en suspension aqueuse, puis de provoquer leur décharge; la nature chimique du venin ainsi obtenu reste cependant encore obscure, en raison de la présence d'impuretés tissulaires; même sa toxicité est imparfaitement démontrée, puisque éprouvée sur un Mollusque, *Littorina planaxis*, qui normalement « n'est jamais au contact d'aucun Coelentéré » (*loc. cit.*), et manifestée par une certaine inhibition du « réflexe de redressement » de ce Mollusque, statistiquement croissante avec la concentration du venin. Dodge et Lane (1958), à l'aide de cette même technique, extraient des tentacules de Physalie un venin dont la toxicité se manifeste sur les Crabes *Uca* et sur divers Mammifères.

J'ai récemment signalé [1] que le passage d'un courant faradique provoque la dévagination et l'éjaculation instantanées de la quasi-totalité des nématocystes tentaculaires, en particulier chez *Anemonia sulcata*, aussi bien sur l'animal entier que sur ses tentacules amputés. On peut ainsi, en « électrocutant » successivement un grand nombre d'Anémones dans un même volume restreint d'eau de mer, progressivement enrichir celle-ci en un venin dont l'origine et la pureté ne sont plus contestables.

Cinq cents *A. sulcata*, pesant (après dégorgement) 1 075 g (les spécimens du bassin d'Arcachon sont toujours plus petits que ceux des côtes océaniques), sont successivement électrocutées dans une cupule contenant 110 ml d'eau de mer. A la fin de l'opération, la cupule ne contient plus que 48 ml de liquide, mais le dégorgement des animaux traités donne 480 ml de liquide supplémentaire; leur poids propre, à cet état de contraction, n'est plus que de 595 g. De manière générale on obtient ainsi, en moyenne, par Anémone, environ 1 ml d'une eau de mer qui doit contenir le venin éjaculé par la quasi-totalité de ses nématocystes tentaculaires. Débarrassé, par filtration et centrifugation, des « fourreaux » desquamés ainsi que des mucosités et impuretés résultant de la manipulation, ce liquide est incolore, légèrement opalescent et faiblement acide.

Parmi les espèces animales très variées essayées à titre de test, la plus sensible s'est révélée être la Seiche : des Seiches longues de 9 à 10 cm, pesant de 35 à 40 g, introduites dans des cristallisoirs renfermant le liquide ainsi obtenu, présentent immédiatement une intense agitation; après 2 mn elles s'immobilisent complètement, pâlissent, ne réagissent plus au contact, et meurent si l'action du venin se prolonge au-delà de 5 mn. Elles se rétablissent, quelque temps après leur retour dans l'eau de mer pure, si l'action du venin a été de moindre durée ou si le liquide toxique a été dilué d'environ 10 fois son volume d'eau de mer. L'eau récoltée par lavage et brassage d'Anémones dans des conditions techniques identiques sauf absence de chocs électriques, est entièrement inoffensive sur les Seiches témoins.

La toxicité du liquide se manifeste aussi sur les *Lepas fascicularis* (pas sur *L. anatifera* !), dont il arrête instantanément les mouvements branchiaux.

Les chocs électriques peuvent être remplacés par des chocs thermiques. Le chauffage progressif des Anémones aboutit à désagréger leurs tissus sans provoquer de décharges nématocystiques; par contre, l'immersion brusque d'une *A. sulcata* (ou de tentacules amputés) dans l'eau de mer chauffée à 65-70° provoque une décharge générale et complète de ses nématocystes tentaculaires. Le liquide ainsi obtenu présente la même toxicité que le venin récolté par la technique des chocs électriques, et la conserve même après chauffage à 100°; mais les impuretés tissulaires sont beaucoup plus abondantes. Il en est de même si, plus simplement encore, on plonge les Anémones dans l'eau distillée.

Sans être pour autant immédiatement applicable à tous les Cnidaires, ni en particulier aux tentacules de Physalie, cette méthode d'extraction par chocs électriques, rapide, simple et sûre, devrait enfin permettre l'analyse chimique de substances correspondant indéniablement aux venins nématocystiques.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 324.

(Station Biologique d'Arcachon, Gironde.)

ENTOMOLOGIE. — *Recherches sur l'anatomie céphalique des larves d'Éphémères : le problème de l'hypopharynx.* Note (*) de M. **Roger Noars**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nos connaissances sur l'anatomie comparée du squelette hypopharyngien des Insectes sont assez minces. Snodgrass ([1]) décrit sous le nom de *suspensorium* un ensemble de pièces indurées soutenant l'hypopharynx des Orthoptéroïdes, mais ne peut en tenter l'interprétation. Chaudonneret ([2]) décrit minutieusement celui d'un Aptérygote, *Thermobia*, tant au point de vue squelettique que neuro-musculaire, ce qui le conduit à en donner une interprétation très cohérente dans le cadre de l'ensemble de l'anatomie céphalique. Malheureusement, les Insectes étudiés à ce point de vue par ces deux auteurs ne possèdent pas de superlangues. Les larves d'Éphémères étant bien connues pour en présenter de fort développées, on peut espérer qu'elles nous apporteront des faits nouveaux et très intéressants, car les travaux de nos devanciers, notamment celui de M.-A. Vassal ([3]), le dernier en date, n'ont pas toute la précision souhaitable.

Nous avons étudié les larves de *Baetis* et *Cloeon* sp. selon la méthode de reconstructions graphiques de dessins à l'échelle de coupes sériées.

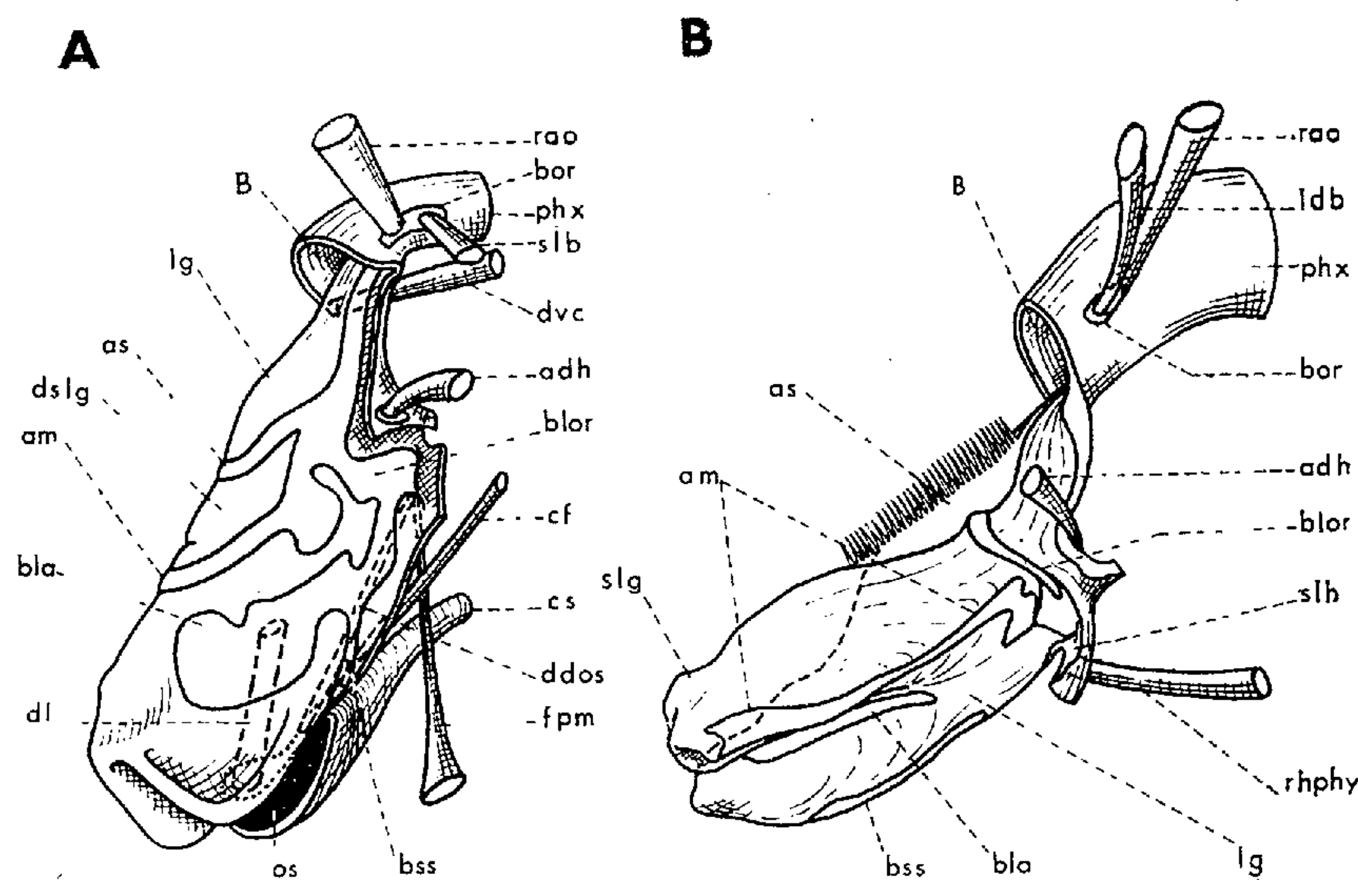
L'hypopharynx de *Cloeon* et de *Bætis*, volumineux, est formé de trois saillies subégales : la *lingua* (*lg*), impaire, et les *superlinguæ* (*slg*), qui s'en détachent dorso-latéralement. Les cavités de ces dernières communiquent largement à leur base avec la cavité linguale. Entre les insertions superlinguales, l'hypopharynx présente trois saillies longitudinales dorsales, la médiane plus développée chez *Cloeon*. Cette saillie médiane porte sur ses côtés de fortes soies courtes et rigides. Les côtés externes des saillies latérales sont renforcées par de larges sclérites allongés (*as*) surmontés de nombreuses et fortes épines. Ces saillies correspondent aux crêtes sétigères d'Evans ([4]). Elles semblent comparables aux processus pectinés du recessus supra-hypopharyngien décrits par Pillon chez *Machilis* ([5]). Chez *Cloeon*, ces processus se prolongent vers les angles buccaux par un mince sclérite se terminant en un fort apodème (*bor*) donnant insertion aux muscles suspenseurs latéraux de la bouche (*rao* et *ldb*). Chez *Bætis*, cet apodème est également présent, mais a perdu toute connection avec le reste du *suspensorium*.

La base hypopharyngienne est renforcée latéralement par un fort sclérite vertical (*blor*) qui s'appuie dorsalement vers le milieu du sclérite noté *as* et ventralement, par l'intermédiaire d'un épaississement de chitine plus souple, sur le sclérite labio-hypopharyngien (*slh*) para-médian occupant le font du recessus sous-lingual, contre la région qu'occuperait l'orifice salivaire s'il y en avait un.

Vers son milieu, le sclérite vertical *blor* donne articulation, chez *Cloeon*, à un sclérite longitudinal bifurqué vers l'avant. La branche supérieure (*am*) constitue un renforcement basal à la superlangue; l'inférieure (*bla*) forme un épaulement à la langue en avant du niveau d'insertion des superlangues. Ces deux branches sont indépendantes chez *Bætis.*

Sur la moitié ventro-antérieure de la langue existe un sclérite impair (*bss*), simple chez *Bætis*, prolongé vers l'avant par deux bras latéro-ventraux chez *Cloeon.*

Ainsi que l'avait déjà affirmé M.-A. Vassal, l'hypopharynx est dépourvu de musculature intrinsèque, ce qui ne laisse pas de surprendre, étant donné



L'hypopharynx de *Thermobia domestica* (d'après Chaudonneret) (A) et de la larve de *Bætis* sp. (B), en vue latérale.

adh, muscle adducteur hypopharyngien de la mandibule; *am*, arc moyen du suspensorium; *as*, arc supérieur du suspensorium; B, bouche; *bla*, bras latéro-apical; *blor*, bras loral; *bor*, bras oral; *bss*, bras supra-salivaire; *cf*, muscle cranio-fulcral; *cs*, canal salivaire; *ddos*, muscle dilatateur dorsal de l'orifice salivaire; *dl*, muscle dépresseur de la lingua; *dslg*, domaine superlingual de l'hypopharynx; *dvc*, muscle dilatateur ventral du cibarium; *fpm*, muscle fulcro-postmental; *ldb*, muscle latéral dorsal de la bouche; *lg*, lingua; *os*, orifice salivaire; *phx*, pharynx; *rao*, muscle rétracteur de l'angle oral; *rhphy*, muscle rétracteur de l'hypopharynx; *slb*, muscle suspenseur latéral de la bouche; *slg*, superlangue; *slh*, sclérite labio-hypopharyngien.

le grand développement de cet organe. Sa musculature extrinsèque est également fort réduite. Nous avons déjà signalé deux muscles s'insérant sur le sclérite para-buccal du suspensorium (*bor*). Tous deux sont postérieurs aux racines ventrales du ganglion frontal et leur chef est frontal. Le plus médian, longuement oblique vers l'arrière, s'insère immédiatement derrière les fléchisseurs du labre : c'est le rétracteur de l'angle oral (*rao*); il est curieux de noter que, chez *Cloeon*, les deux rétracteurs sont de grosseur très inégale. Le second muscle, plus court et beaucoup plus latéral, sera nommé, au moins provisoirement, muscle latéral dorsal de la bouche (*ldb*).

Un autre muscle, issu du tentorium postérieur, s'insère sur le sclérite labio-hypopharyngien et reçoit son innervation du nerf labial. C'est le rétracteur hypopharyngien (*rhphy*) de Snodgrass, homodyname, mais non homologue, du cranio-fulcral décrit chez *Thermobia*.

Enfin, un court muscle adducteur hypopharyngien de la mandibule (*adh* de Chaudonneret, *ad* de Snodgrass) vient s'insérer sur la membrane articulaire mandibulo-hypopharyngienne au voisinage du tendon de l'adducteur mandibulaire.

Si nous prenons comme référence le suspensorium de *Thermobia* (le seul qui ait reçu une interprétation satisfaisante), celui de nos larves d'Éphémères s'interprète facilement : nous y retrouvons le bras oral, caractérisé par les insertions des muscles des angles buccaux, bras oral qui se prolonge par la portion postérieure des crêtes sétigères et le bras loral, jusque dans les sclérites labio-hypopharyngiens. La portion antérieure des crêtes sétigères représente l'arc supérieur de *Thermobia*, tandis que l'arc moyen (*am*) supporte les *superlinguæ*. Ce sont justement ces deux arcs qui, chez le Thysanoure, délimitent le domaine superlingual. Les épaulements linguaux (*bla*) représentent le bras latéro-apical selon Chaudonneret, tandis que ses bras supra-salivaires, ici détachés du sclérite labio-hypopharyngien, se fusionnent plus (*Bætis*) ou moins (*Cleoon*) en un sclérite impair (*bss*).

Pour conclure, nous pouvons affirmer que le *suspensorium* hypopharyngien des larves d'Éphémères étudiées est parfaitement conforme au plan établi par Chaudonneret chez *Thermobia*. La différence la plus frappante entre ces deux ordres d'Insectes est la fragmentation des pièces chez les larves d'Éphémères. Cette fragmentation, qu'on retrouve chez les types étudiés par Snodgrass, est certainement en liaison avec le grand développement de l'appareil hypopharyngien : la *lingua* de *Thermobia* est en effet très courte et trapue, dépourvue de *superlinguæ*. Enfin, contrairement à ce qu'on pourrait penser *a priori*, le complexe hypopharyngien des larves d'Éphémères n'est certainement pas primitif, sa musculature étant très réduite; pour nous, son grand développement serait plutôt le fait d'une hypertrophie secondaire.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) R. E. SNODGRASS, *Principles of Insect Morphology*, 1935.
(2) J. CHAUDONNERET, *Ann. Sci. Nat., Zool.*, 11e série, 12, 1950, p. 145-302.
(3) M. A. VASSAL, *Bull. Sc. Bourgogne*, 8, 1939, p. 141-145.
(4) A. M. EVANS, *J. Linn. Soc. London*, 34, 1921.
(5) M. PILLON, *Suppl.* 6 *Bull. Sci. Bourgogne*, 1950.

ÉTHOLOGIE — *Comportement de l'*Hybothorax graffi *Ratz., Chalcidide parasite de Fourmilions.* Note (*) de M. **Jean-Renaud Steffan**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Si la curieuse éthologie de quelques *Lasiochalcidia* est à présent connue ([1]), ([2]), le comportement d'un autre Chalcidide parasite de larves de Fourmilions, l'*Hybothorax graffi* Ratz., demeurait mystérieux bien que l'on sut, depuis un siècle, que cet Hyménoptère éclot de cocons de Myrméléonides redoutablement armés. Une telle ignorance avait moins pour cause l'indifférence des entomologistes que la rareté de l'*Hybothorax*, elle-même conséquence de son extrême localisation. Des recherches dans la région parisienne m'ont permis d'y découvrir deux stations où des larves de Fourmilions hébergent celles du parasite et, sans être parvenu, jusqu'à ce jour, à observer les imagos dans leur habitat, il m'a été possible d'assister à leur ponte au laboratoire. On pourrait craindre, dès lors, une altération de leur comportement. Toutefois des *Lasiochalcidia* maintenues en captivité ne modifient en rien leurs manœuvres, sinon refusent de les exécuter. Il n'y a aucune raison de penser que les *Hybothorax* agissent de façon différente.

Relativement petits comparés à leurs parents — la longueur des femelles n'excède pas 3,8 mm — les *Hybothorax* ne parasitent avec succès que l'*Euroleon nostras* Fourc. et le *Myrmeleon formicarius* L., hôtes dont la taille dépasse celle des victimes des *Lasiochalcidia*. Encore plus surprenant est le fait qu'ils assaillent aussi bien les larves des deux premiers stades, abritées ou non dans un piège, que les larves du troisième stade mesurant près de 17 mm. Cet éclectisme s'accompagne d'une variété de réactions qui interdit de décrire, sans le schématiser, un comportement en apparence moins stéréotypé que celui des *Lasiochalcidia*. Cependant les *Hybothorax* ne le cèdent à leurs alliées, ni par leur sensibilité aux vibrations du sol, ni par leur aptitude à prendre une posture réflexe en rapport avec le mode de vie de l'hôte.

Lorsque de légers ébranlements l'avertissent qu'une larve, à demi-enterrée dans le sable, recule par saccade, l'*Hybothorax* interrompt aussitôt sa marche; il « tombe en arrêt », puis se rapproche du Fourmilion, mais par petites étapes uniquement franchies tant que l'*Euroleon* (ou le *Myrmeleon*) se déplace lui-même. Les mouvements des deux antagonistes sont synchronisés de façon si parfaite que le Chalcidien arrive à proximité immédiate de sa victime sans qu'elle paraisse soupçonner sa présence. Au cours de cette phase, certains individus s'avancent, le corps arqué, dans une posture annonçant déjà l'attitude réflexe.

En réponse à des excitations plus violentes (secousses imprimées au substrat), ou abordé par le monticule de sable surmontant l'abdomen du Fourmilion, le Chalcidien serre ses pattes antérieures contre sa tête, dont il applique la face sur le sol, tandis qu'il relève le reste du corps soutenu par ses pattes postérieures écartées. Cette étrange « attitude réflexe », conservée après la cessation du stimulus, s'exagère parfois jusqu'à provoquer la culbute de l'insecte, quand sa chute ne résulte pas des ondulations du sol engendrées par la progression de l'*Euroleon* : quoiqu'il en soit, l'*Hybothorax*, couché sur le côté, demeure raidi dans sa posture originelle.

Non seulement déclanchée par des vibrations, l'attitude réflexe s'observe encore chez les individus aventurés dans un piège, en l'absence de toute réaction de l'occupant. Il arrive, enfin, qu'elle prélude à une simple manœuvre d'enfouissement à l'issue de laquelle le Chalcidien restera dissimulé dans le sable, d'où n'émergent que l'extrémité de son abdomen et ses pattes postérieures.

Ayant rejoint un *Euroleon* qui, par ses déplacements, trahit sa présence, et souvent après l'avoir suivi sur quelques centimètres, l'*Hybothorax* peut soit bondir sur la tête ou le thorax de la larve, seules régions exposées de son corps, soit les escalader avec suffisamment de lenteur pour que le Fourmilion néglige de se défendre, soit, au contraire, s'insinuer sous la victime à la faveur de l'étranglement séparant son pronotum de son mesonotum. C'est dans l'échancrure résultant du même étranglement que basculeront, avant de se laisser entraîner sous le Fourmilion, la plupart des individus immobilisés en posture réflexe sur la masse de sable recouvrant son abdomen.

Pour atteindre une jeune larve établie dans un piège, l'*Hybothorax*, une fois parvenu au fond de l'entonnoir, et dans l'attitude déjà évoquée, gratte sans hâte le sol de ses robustes pattes antérieures, puis, toujours arcbouté, saisit le Fourmilion quand celui-ci l'attaque.

Enfin les Chalcidiens ensevelis sous une mince couche de sable étreignent l'abdomen des *Euroleon* qui les abordent accidentellement.

Chaque segment thoracique ou abdominal de l'hôte est susceptible d'être percé par la tarière du parasite. Néanmoins de nombreux *Hybothorax*, agrippés à une larve âgée, vont se loger de force entre ses deux dernières paires de pattes, emplacement où ils sont inexpugnables; dans la région métasternale se trouvent ainsi groupées 40 % des piqûres, 20 % étant pratiquées dans les seules hanches postérieures.

De ces diverses manières de parvenir au contact de l'hôte, l'une est peut-être répétée plus fréquemment par l'insecte. Mais toutes lui permettent d'échapper, dans la mesure du possible, aux mandibules de la victime : déterrant sans précaution les Fourmilions de petite taille, retardant, en revanche, l'instant où une grande larve percevra ses mouvements, le Chalcidien semble capable d'apprécier la puissance de l'adversaire que celui-ci révèle par son activité. Rien n'atteste mieux les riches potentialités

du comportement des *Hybothoracini* que les façons originales dont l'*H. graffi* et trois espèces de *Lasiochalcidia* ont, chaque fois, résolu le même problème.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) J. R. STEFFAN, *Bull. Mus. Hist. Nat.*, Paris, 2e série, 30 (1958), 1959, p. 506.

(2) J. R. STEFFAN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1932.

(*Laboratoire d'Entomologie agricole tropicale.*
Muséum national d'Histoire naturelle, 57, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les modifications cytologiques de l'antéhypophyse du Desman* (Galemys pyrenaicus *G.*). Note (*) de MM. **Antoine Peyre** et **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

On retrouve au niveau de l'antéhypophyse du Desman la même dualité gonadotrope que chez la Taupe. Les cellules γ, apparemment responsables de la sécrétion du facteur de lutéinisation manifestent également un développement saisonnier mais celui-ci est beaucoup plus étendu; ce comportement peut être mis en rapport avec l'existence d'une phase d'activité sexuelle de longue durée.

Il nous a paru intéressant de comparer les modifications cytologiques de l'antéhypophyse du Desman au cours du cycle génital avec celles que l'un de nous a décrites chez la Taupe ([1]), ([2]) car le Desman qui est également un Talpidæ, manifeste une activité sexuelle nettement distincte. Elle se caractérise en effet par sa durée beaucoup plus longue.

Chez le mâle, la spermatogénèse débute à la fin du mois de novembre; dès la fin décembre, le tractus génital atteint son plein développement et il se maintient dans cet état jusqu'à la fin juin, sa régression est alors rapide. Mais ce n'est réellement qu'en octobre que le tractus génital est en phase de repos complet ([3]).

D'autre part, on trouve des femelles gravides depuis la fin janvier jusqu'à la fin juin. Ces femelles comprennent une proportion importante de multipares ainsi que le prouve l'existence de plusieurs générations de corps jaunes au niveau des ovaires. Il s'agit donc d'une espèce polyœstriale chez laquelle deux ou trois gestations se succèdent au cours d'une même phase d'activité génitale. Les femelles peuvent d'ailleurs à nouveau entrer en œstrus et s'accoupler tandis qu'elles allaitent. Quant à la période anœstrale, elle s'étend de juillet à fin novembre.

Ce cycle sexuel est donc nettement différent de celui de la Taupe ([4]), ([5]), ([6]), ([7]). Ce dernier se caractérise essentiellement par sa brieveté et, habituellement, par l'apparition d'une seule phase œstrale chez la femelle. Au cours de ce bref délai, l'activité génitale est particulièrement intense et à cette phase correspondent des modifications hypophysaires bien typiques. Elles se caractérisent par la différenciation et le développement transitoire des cellules γ, c'est-à-dire, des éléments responsables selon nous de la sécrétion du facteur de lutéinisation LH.

Recherches personnelles. — 42 hypophyses de Desman ont été examinées. Elles provenaient d'individus adultes, mâles ou femelles et en outre d'animaux impubères à nouveau, soit mâles soit femelles. La plupart de ces hypophyses ont été fixées au Bouin-Hollande sublimé. Elles ont été colorées soit par une méthode trichromique mise au point par l'un de nous ([8]) soit au PAS orange G.

Modifications hypophysaires chez le mâle. — On met aisément en évidence les deux formes gonadotropes β et γ et ces dernières manifestent les mêmes affinités tinctoriales que chez la Taupe. Au cours de la phase d'activité sexuelle, ces deux catégories de cellules sont très développées tandis qu'au cours de la période de repos, toutes deux subissent une régression très nette qui va jusqu'à la dédifférenciation complète pour les cellules γ si bien qu'à ce moment de l'année, il devient très difficile de les identifier. En novembre, on note une légère hypertrophie des cellules β, mais les cellules γ ne se sont pas encore différenciées. Cette dernière image hypophysaire correspond étroitement avec l'état du tractus génital au niveau duquel le réveil de l'activité spermatogénétique précède le développement des annexes.

Chez les jeunes mâles capturés en mai et dont la première phase de rut ne devrait normalement débuter qu'en décembre, l'hypophyse contient déjà un nombre relativement important de cellules γ. Bien qu'à ce moment, il n'y ait encore aucune activité spermatogénétique, l'existence de ces cellules peut être mise en rapport avec un début de développement du tractus génital.

Modifications hypophysaires chez la femelle. — Comme chez les jeunes mâles de même âge, l'hypophyse des femelles impubères renferme déjà les deux types d'éléments gonadotropes. mais les cellules γ sont encore pour la plupart de petite taille. On peut, semble-t-il, établir une corrélation entre la présence de ces cellules γ et le développement massif de l'interstitielle médullaire. Cette hypertrophie des éléments de l'interstitielle caractérise la phase post-embryonnaire ([3]). Il semble bien qu'on doive attribuer à cette interstitielle hypertrophiée, la sécrétion d'œstrogènes qui se manifeste à ce moment.

Les femelles adultes capturées au cours de la phase d'activité génitale peuvent se partager en plusieurs catégories : celles qui viennent de s'accoupler pour la première fois et dont les ovaires ne contiennent qu'une génération de corps jaunes, celles qui viennent de mettre bas et qui se préparent à un nouvel œstrus, des femelles gravides à divers stades de la gestation dont l'ovaire contient à la fois des corps jaunes récents et d'autres plus anciens. Cette série comprend également des femelles capturées à la fin du mois de juin, le tractus génital montre à ce moment les caractéristiques initiales de l'anœstrus. Les glandes mammaires sont évidemment en pleine activité sécrétoire chez les femelles qui viennent de mettre bas, mais les femelles gestantes peuvent aussi être simultanément en lactation, on peut en conclure qu'une nouvelle gestation peut survenir alors que la femelle allaite encore.

Parmi les femelles gravides, on constate une différence manifeste entre l'hypophyse des primipares et celle des multipares. Dans les deux groupes, l'hypophyse est très congestionnée et l'on assiste à l'hypertrophie des

cellules β et des cellules γ, ces dernières toutefois n'atteignent jamais le développement qu'elles manifestent chez le Murin ou même chez la Taupe. Chez les multipares qui allaitent tout en poursuivant une nouvelle gestation, on observe la présence des cellules ε, c'est-à-dire des cellules responsables de la sécrétion de prolactine. Ces éléments sont également éparpillés dans la glande et ne forment pas de boyaux compacts comme chez la Taupe, mais ils montrent néanmoins des signes d'une intense activité sécrétoire. A première vue, chez ces femelles gravides qui allaitent, cellules γ et ε prêtent à confusion car elles manifestent une affinité comparable pour l'érythrosine. Cependant, les cellules γ du Desman réagissent plus fortement au PAS que celles de la Taupe, le PAS orange G permet donc aisément de les identifier, de plus, comme chez Myotis, le matériel chromophile de ces éléments se présente sous l'aspect de flaques denses alors que les cellules ε contiennent toujours des granulations bien visibles. Chez les femelles qui allaitent sans être à nouveau gravides, le contraste entre ces deux catégories d'éléments est très frappant : les cellules γ sont en voie d'involution tandis que les cellules ε montrent tous les signes d'une activité sécrétoire intense.

On retrouve donc, dans ces hypophyses, les mêmes formes gonadotropes que chez la Taupe. Mais chez le Desman, la phase d'activité génitale est beaucoup plus étendue dans les deux sexes. Corrélativement, les cellules γ persistent beaucoup plus longtemps à l'état d'éléments différenciés. On constate donc les mêmes rapports entre la présence des cellules γ au niveau de l'hypophyse et le développement des annexes chez le mâle ou l'existence de corps jaunes actifs chez la femelle mais en outre, l'apparition de ces éléments chez des femelles impubères semble impliquer que l'hormone qu'elles sécrètent stimule également l'activation du tissu interstitiel médullaire.

(*) Séance du 19 décembre 1960.
(1) M. HERLANT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1033.
(2) M. HERLANT, *C. R. Ass. Anat.*, 46, 1959, p. 347.
(3) A. PEYRE, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1873.
(4) J. TANDLER et S. GROSZ, *Arch. Entw. Mech. Org.*, 33, 1913, p. 132.
(5) L. H. MATTHEWS, *Proc. Zool. Soc. Lond.*, 1935, p. 132.
(6) R. COURRIER, *Arch. Biol.*, 37, 1927, p. 173.
(7) R. GODET, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 83, 1949, p. 25.
(8) M. HERLANT, *Bull. Micr. appl.*, 10, 1960, p. 37.
(9) A. PEYRE, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 77, 1952, p. 441.

(Faculté des Sciences de Toulouse et Faculté de Médecine de Bruxelles.)

NUTRITION. — *Étude de variations saisonnières de l'urémie de vaches de races tropicales, soumises à une alimentation naturelle.* Suite de la note de MM. **Claude Labouche**, **Paul Amalou** et Mme **Madeleine Sauvestre**, transmise par M. Clément-Bresson (1).

	$\frac{s_C^2}{s_c^2}$.	Seuil.	$\frac{s_D^2}{s_c^2}$.	Seuil.
Mai à septembre..........	123,65	2,37	0,9340	3,00
Septembre à janvier.......	45,17	2,37	0,2788	3,00
Janvier à avril	47,12	2,60	2,093	3,84

Les équations de régression, $\overline{U} = f(T)$, sont les suivantes (*fig.* 1) :

Mai-septembre..... $\overline{U} = -0,126\,(\pm 0,019) + 0,319\,(\pm 0,003)\,T - 0,046\,(\pm 0,0005)\,T^2$

Septembre-janvier... $\overline{U} = 0,266\,(\pm 0,017) + 0,070\,(\pm 0,003)\,T - 0,017\,(\pm 0,0005)\,T^2$

Janvier-avril....... $\overline{U} = -0,051\,(\pm 0,025) + 0,308\,(\pm 0,005)\,T - 0,064\,(\pm 0,0012)\,T^2$

Cette évolution triphasique ne peut être rapprochée ni de la courbe de température ambiante, ni de celle des précipitations, toutes deux monophasiques; mais une comparaison est possible avec les modifications de la qualité de l'alimentation reçue par le troupeau pendant la période d'observation.

En mai, la ration se compose uniquement de chaumes (cellulose élevée, azote/cellulose faible); au début de la saison des pluies, elle comprend un mélange de chaumes et d'herbe jeune (diminution de la cellulose, amélioration d'azote-cellulose) et en juillet-août, elle est uniquement constituée d'herbe de l'année (azote/cellulose maximale). D'après une étude antérieure non publiée, azote/cellulose diminue alors jusqu'en janvier, après une stabilisation temporaire (légumineuses) ou une augmentation transitoire de sa valeur (graminées) à la fin de la saison des pluies (octobre) (*fig.* 2). La quantité de fourrage ingérée par jour étant fonction de la teneur en cellulose (théorie du ballast), l'apport azoté va donc varier dans de notables proportions au cours de l'année : augmentant de mai à juillet-août, il diminuera ensuite jusqu'en septembre, s'améliorera en octobre, avant de s'appauvrir jusqu'en janvier. L'urémie et l'apport azoté présentent donc des variations de même nature et ce parallélisme se confirme en février lorsque l'enrichissement temporaire de l'azote de la ration par l'introduction de repousses d'engrais vert provoque une augmentation transitoire du niveau de l'urémie.

Ces fluctuations saisonnières de l'urémie ainsi que leurs rapports avec les variations de l'azote alimentaire ne paraissent pas avoir été, jusqu'à maintenant, signalés chez les grands ruminants.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1148.

(*Laboratoire Central de l'Élevage, Dakar, Sénégal.*)

HISTOCHIMIE. — *Contribution à l'histoenzymologie de la surrénale de* Sus scrofa *L.*, (*Suidæ, Gray*, 1821), *var. domestique*. Note (*) de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Étude des répartitions d'activités monoaminoxydasiques, déshydrogénasique, leucyl-β-naphtylamidasique, phosphatasiques et estérasiques carboxyliques, histochimiquement décelables, dans la glande surrénale de *Sus scrofa* L.

L'histologie de la surrénale de *Sus scrofa* est connue (1), (2); son histogénèse a été suivie (3), (4) sur des embryons d'âges variés; son histochimie a commencé il y a plus d'un siècle, quand Vulpian (5) a montré que la médullo-surrénale du Porc a la propriété, comme celle d'autres Mammifères, et à l'exclusion de tout autre tissu, de se colorer en rose par l'iode. Depuis cette date le chimisme de la surrénale du Porc n'a guère occupé que les biochimistes; entre autres données importantes, la comparaison des observations biochimiques, faites sur les glandes surrénales des Mammifères, fait apparaître des différences spécifiques dans leurs capacités de

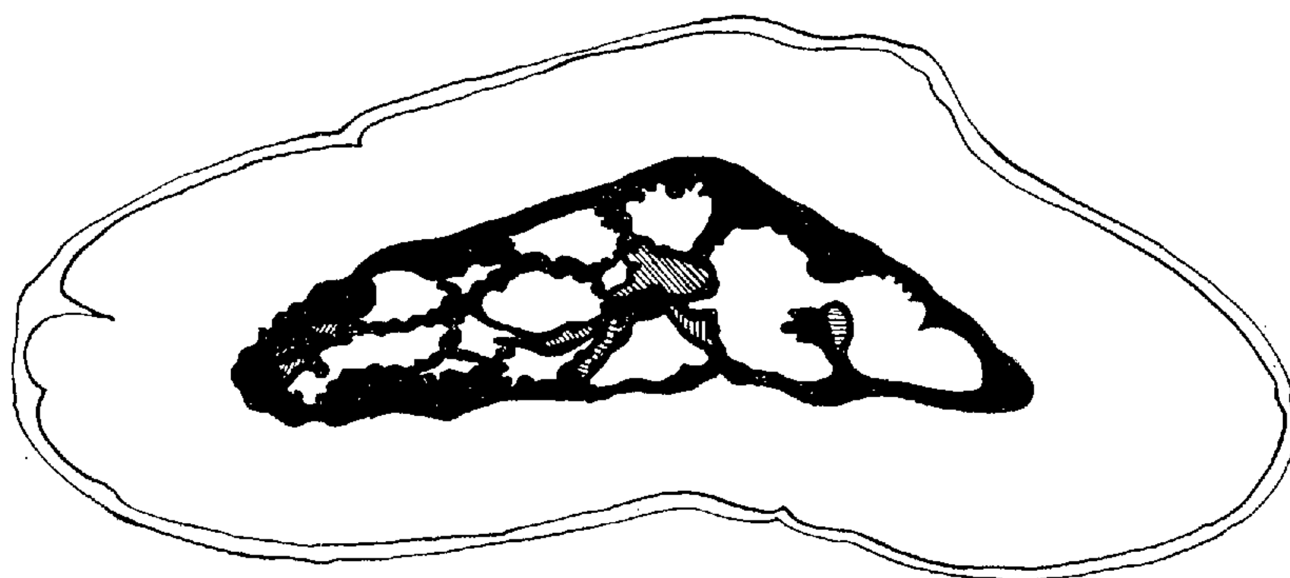


Schéma d'une coupe transversale de surrénale de Porc; en noir : répartition du tissu chromaffine, non oxydé par l'iodate de potassium (réaction de Hillarp et Hökfelt) et qui hydrolyse fortement l'acétate d'α-naphtol, la butyryl et l'acétylcholine. Les hachures représentent des vaisseaux. En blanc et de dehors en dedans : la capsule, tout le cortex et le tissu chromaffine fortement oxydable par l'iodate de potassium. (La longueur de la coupe, 13 mm et sa plus grande largeur, 5 mm, donnent l'échelle.)

synthèse; nous savons, par exemple, que la surrénale du Porc est beaucoup plus riche en hormones stéroïdes que celle du Bœuf (6); elle contient 12 fois plus d'aldostérone et ses teneurs en hydrocortisone et en corticostérone sont respectivement 30 et 14 fois plus importantes que celles de la surrénale de Bœuf (7). De telles différences spécifiques dans les capacités de synthèse sont conditionnées par des équipements enzymatiques différents. Cependant nos connaissances sur les activités enzymatiques de la surrénale du Porc sont encore plus restreintes que celles sur a surrénale du Bœuf (8), puisqu'elles se limitent à des activités phospho-

monoestérasiques [9], [10], dopadécarboxylasique [11] et phénolsulfatasique [12].

J'ai visé à enrichir l'inventaire histoenzymologique de la surrénale du Porc, à l'aide de coupes à la congélation, soit de tissu frais, soit de tissu fixé, pendant peu de temps, par le formol à 10 % neutre et froid, en mettant en œuvre les techniques classiques.

Observations. — Examinées dans des conditions identiques (concentration en substrat, pH, température, temps) les coupes de surrénale de Porc n'oxydent pas l'histamine, alors qu'elles oxydent faiblement la tryamine et plus fortement la tryptamine; pour des incubations de courte durée, seule la fasciculée est active; quand on prolonge l'incubation, la glomérulée manifeste une légère activité monoaminoxydasique.

L'activité déshydrogénasique est extrêmement forte dans tout le cortex surrénal du Porc; après réaction de Farber et Louvière la fasciculée est pourpre, la glomérulée et la réticulée sont rose rougeâtre.

Il existe toujours une très forte activité leucyl β-naphtylamidasique dans la glomérulée; en outre, certains porcs ont une activité localisée soit à la zone externe de la fasciculée, soit à toute la fasciculée, soit à la réticulée.

La réaction de Hillarp et Hökfelt, suivie de coloration par le bleu de toluidine, fait apparaître nettement la dualité du tissu chromaffine ainsi qu'une nette prévalence du tissu noradrénalinogène, qui est coloré en vert de mer foncé, sur le tissu adrénalinogène, qui est grisâtre. Le premier est central; le deuxième, périphérique, ne forme pas, comme chez le Bœuf, une couronne à peu près régulière autour du premier, car des cellules adrénalinogènes satellites des vaisseaux clivent le tissu noradrénalinogène en plages nodulaires (*fig.*).

La réaction de Gomori révèle les vaisseaux capsulaires, toute la fasciculée et les cordons de cellules adrénalinogènes; la glomérulée, la réticulée et les cellules noradrénalinogènes n'ont pas de phosphomonoestérase alcaline histochimiquement décelable.

La réaction de Eränkö colore tous les noyaux du cortex surrénal du Porc, mais seules les cellules adrénalinogènes ont une activité phosphomonoestérasique acide.

La réaction de Wachstein et Meisel révèle une activité adénosine-triphosphatasique prévalente dans les vaisseaux de la glomérulée et dans les cytoplasmes de la zone adrénalinogène.

Mis à part de rares et grêles filets nerveux surrénaliens, la réaction de Koelle (à peine modifiée) fait apparaître électivement les cordons de cellules adrénalinogènes (*fig.*); une coloration de fond par le rouge nucléaire solide fournit un bon contraste entre les cellules qui ne sont pas oxydées par l'iodate de potassium et qui sont brunes, et les plages noradrénalinogènes, qui sont roses. La réaction de Burstone est très forte dans tout le cortex et dans la zone adrénalinogène; cependant l'activité acétylnaphtolesté-

rasique est moins forte dans le tiers interne de la fasciculée que dans le reste du cortex.

Résumé. — Les cytoplasmes de la glomérulée ont une activité leucyl β-naphtylamidasique, monoaminoxydasique, déshydrogénasique et acétylnaphtolestérasique; les vaisseaux hydrolysent l'adénosine-triphosphate, la butyryl et l'acétylcholine. La fasciculée est riche en phosphomonoestérase alcaline en acétylnaphtolestérase et en déshydrogénase. Les cordons de cellules non oxydés par l'iodate de potassium et chromaffines sont riches en phosphomonoestérase acide, en adénosine triphosphatase et en estérases carboxyliques (acétylnaphtolestérase, acétyl et butyrylcholinestérases). Les plages de cellules chromaffines, oxydables par l'iodate de potassium, apparaissent en négatif, après mise en œuvre de la réaction de Koelle, mis à part de grêles filets nerveux.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) S. Kolmo, *Zeit. Anat.*, 77, 1925, p. 419-480.
(2) R. Bachmann, *Erg. Anat. Entwickl.*, 33, 1941, p. 31-134.
(3) W. Flint, *Johns Hopkins Hosp. Rep.*, 9, 1900, p. 153-174.
(4) W. Wiesel, *Anat. Heft.*, 50, 1901, p. 115.
(5) M. Vulpian, *Comptes rendus*, 43, 1856, p. 663.
(6) K. Dobriner, E. R. Katzenellenbogen et R. Schneider, *Arch. Biochem. Biophys.*, 48, 1953, p. 168-171.
(7) A. Wettstein et G. Anner, *Experientia.*, 10, 1954, p. 397-416.
(8) L. Arvy, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2782 et *Acta Histochemica* (sous presse).
(9) G. Gomori, *J. cell. comp. Physiol.*, 17, 1941, p. 81-83.
(10) L. Nicander, *Acta Anat.*, suppl. 16, 1952, p. 7-88.
(11) P. Holtz et F. Bachmann, *Naturwis.*, 39, 1952, p. 116-117.
(12) D. Glick, H. R. Stecklein et B. G. Malmstrom, *Arch. Biochem. Biophys.*, 54, 1955, p. 513-519.

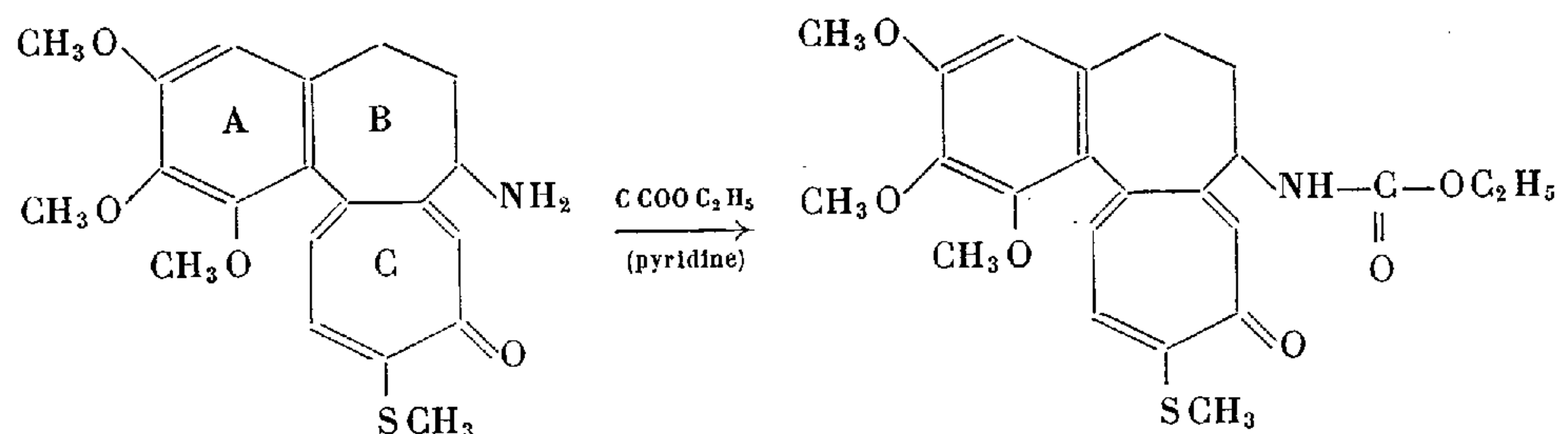
PHARMACOLOGIE CELLULAIRE. — *Renforcement des propriétés mitoclasiques dans la série de la colchicine par création d'une fonction uréthanne : activité de la N-carboxyéthyl N-désacétylthiocolchicine.* Note de MM. **Guy Deysson** et **Tran Ba Loc**, présentée par M. René Souèges.

Par fixation d'une fonction uréthanne sur la molécule de N-désacétylthiocolchicine, on obtient un composé dont les propriétés antimitotiques sont de type colchicinique et ne sont aucunement apparentées à celles de l'uréthanne. De cette substitution résulte un renforcement considérable de l'activité mitoclasique qui est, ici, 25 fois supérieure à celle de la colchicine.

Les remarquables propriétés mitoclasiques de la colchicine ont fait l'objet de nombreux travaux mais leur mécanisme biochimique nous échappe encore. Par contre, des comparaisons de l'activité de diverses molécules apparentées, basées sur les résultats d'une étude cytologique approfondie, fournissent, dans cette série, des indications précises sur les relations existant entre structure chimique et activité [1]; seuls, jusqu'à présent, le N-méthylcolchicamide, la thiocolchicine et la N-désacétylthiocolchicine ont été reconnus doués d'une activité légèrement supérieure à celle de la colchicine.

On sait, d'autre part, que l'uréthanne est doué de propriétés antimitotiques et anticancéreuses [2] et l'influence de substitutions nombreuses et diverses sur l'activité antimitotique de la molécule d'éthyluréthanne a été également étudiée [3].

Il nous a paru intéressant de savoir quelle activité vis-à-vis des mitoses présenterait un composé résultant de la fixation d'une fonction uréthanne sur une molécule colchicinique. Le composé préparé, la N-carboxyéthyl N-désacétylthiocolchicine (uréthanne de la désacétylthiocolchicine), a été obtenu en faisant agir le chloroformiate d'éthyle sur la N-désacétylthiocolchicine en milieu pyridinique.



L'activité cytotoxique de ce composé, étudiée sur des cellules cancéreuses (souche HeLa) cultivées *in vitro*, n'a pas montré de différence appréciable avec celle de la N-désacétylthiocolchicine.

Les modalités de l'action exercée sur la division cellulaire ont été étudiées sur les méristèmes radiculaires d'*Allium sativum* L. Il s'agit d'une action

typiquement colchicinique caractérisée par une paralysie élective du fonctionnement fusorial (stathmocinèse), ne s'accompagnant pas d'une diminution importante du nombre de cellules entrant en mitose (*fig.* 1) et d'où résulte, par répétition du phénomène, un degré élevé de polyploïdie (*fig.* 2). Ces caractéristiques sont très différentes de celles de l'action exercée par l'éthyluréthanne et par la plupart de ses dérivés [3].

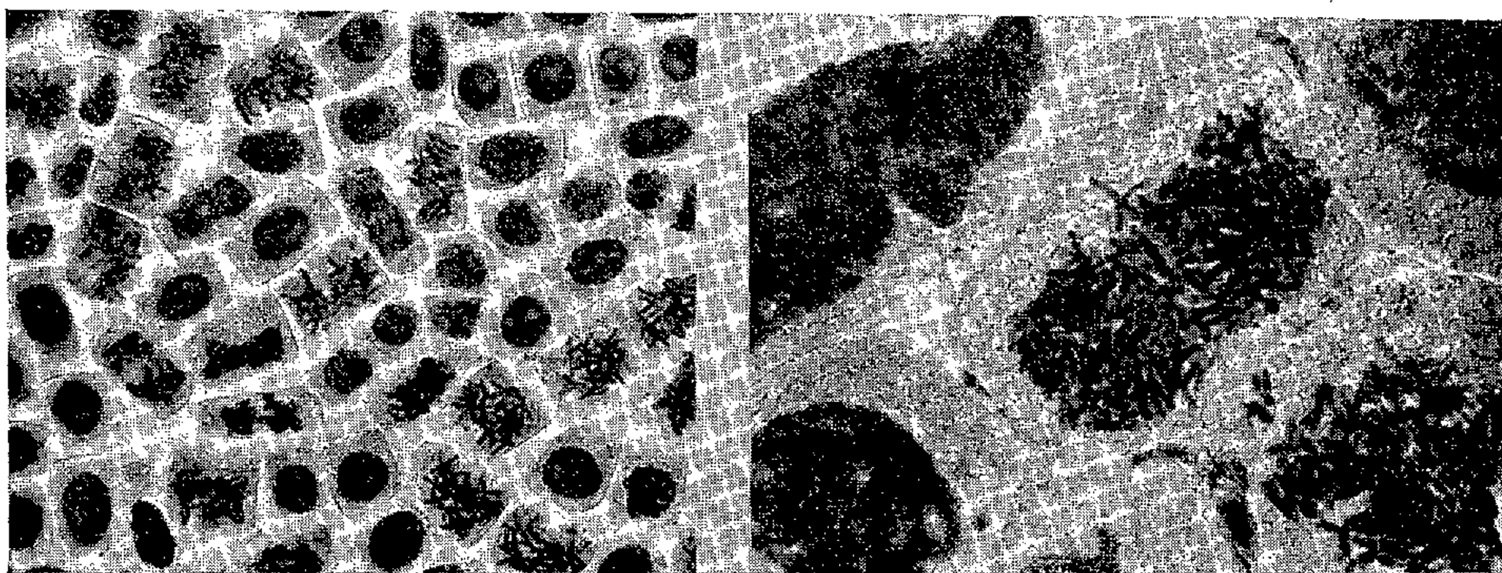


Fig. 1. Fig. 2.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude peuvent être résumés comme suit :

Les concentrations de 5.10^{-9} M et au-dessous sont totalement inactives, tant sur la croissance des racines que sur les modalités du déroulement des mitoses. La concentration de $7,5.10^{-9}$ M peut être considérée comme la concentration mitoclasique seuil : pendant les 4 ou 5 premiers jours, la croissance des racines n'est pas modifiée; après 3 jours, on n'observe aucune anomalie cytologique puis apparaissent des stathmocinèses et des mitoses pluripolaires, qui restent toujours accompagnées d'une proportion variable de mitoses normales.

La concentration de 10^{-8} M (4,45 mg/l) exerce une action stathmocinétisante totale en moins de 24 h. Après 3 h, on observe déjà quelques mitoses pluripolaires et quelques anatélophases présentant des ponts chromosomiques. Après 24 h, les mitoses, nombreuses (index mitotiques aux environs de 230 $^0/_{00}$ contre 110 à 120 chez les témoins correspondants), sont pratiquement toutes des stathmocinèses; les racines cessent de croître et de petites tuméfactions subterminales apparaissent; les jours suivants, l'activité mitotique reste élevée et les stathmocinèses sont de plus en plus fréquemment polyploïdes si l'on prend soin de renouveler les solutions toutes les 24 h; sinon, des mitoses normales reparaissent, de plus en plus nombreuses, sans doute à cause de l'altération du composé. Dans une autre série d'expériences, nous avons interrompu le traitement par le dérivé colchicinique après une durée variant de 1 à 4 jours et placé les racines dans du liquide de Knop dilué au demi : de nombreuses mitoses normales, très fréquemment polyploïdes, ont été obtenues dans tous les cas. Ce composé serait donc vraisemblablement (comme la colchicine) un agent de polyploïdisation efficace, aucune diminution notable de l'activité mitotique n'étant observée à la suite du traitement.

Les concentrations supérieures à 10^{-8} M (2.10^{-8} M, 5.10^{-8} M, 10^{-7} M et $1,5.10^{-7}$ M) provoquent l'arrêt presque immédiat de la croissance des racines et la formation de tuméfactions colchiciniques. Dès les premières heures, toutes les mitoses sont des stathmocinèses et l'activité mitotique est encore importante, dans tous les cas, 5 jours plus tard. A partir de 10 M^{-7}, les mitoses en cours au début du traitement présentent parfois des ponts chromosomiques provenant d'agglutination.

Le tableau ci-dessous permet de comparer l'efficacité de la N-carboxyéthyl N-désacétylthiocolchicine avec celles de la désacétylthiocolchicine et de la colchicine, étudiées sur le même matériel et dans les mêmes conditions expérimentales.

	Seuil mitoclasique.	Concentration mitoclasique totale.	Rapport entre ces deux concentrations.
Colchicine [d'après ([1])]	$1,25.10^{-7}$ M	$2,5.10^{-7}$ M	2
N-désacétylthiocolchicine ([4])	5.10^{-8} M	$1,5.10^{-7}$ M	3
N-carboxyéthyl N-désacétylthiocolchicine	$7,5.10^{-9}$ M	10^{-8} M	1,3

On constate que notre composé est 25 fois plus actif que la colchicine et 15 fois plus que la désacétylthiocolchicine.

En rapprochant ces résultats de ceux qui ont été déjà obtenus dans l'étude de l'influence d'autres substitutions sur l'activité mitoclasique de la colchicine ([1]), nous pensons que la modification de structure du cycle B produite ici permet, soit une meilleure pénétration de la molécule dans la cellule, soit une meilleure fixation sur les composés destinés à former les fibres fusoriales, mais que le mécanisme biochimique de l'activité de la molécule reste lié à la structure du cycle C, ce qui expliquerait que les caractéristiques des propriétés antimitotiques de l'uréthanne ne se retrouvent pas ici.

([1]) G. DEYSSON, *Colloque international C. N. R. S.*, n° 88, Montpellier, 17-21 mai 1959.
([2]) *Cf.* I. CORNMAN, *Internat. Rev. Cytol.*, 3, 1954, p. 113-130.
([3]) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *Annales Pharm. fr.*, 15, 1957, p. 324-342, 433-442 et 443-447; 17, 1959, p. 177-188.
([5]) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *Annales Pharm. fr.*, 14, 1956, p. 416-426.

(Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie de Paris.)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JANVIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **RAYMOND TURPIN** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Médecine et Chirurgie, par la mort de M. *Charles Laubry*.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire du Bureau des Longitudes, vacante par la mort de M. *Georges Darmois*.

(Renvoi à la Division des sciences mathématiques et physiques.)

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° LOUIS REY et COLLABORATEURS. *Traité de lyophilisation*. Préface de PAUL HAUDUROY.

2° Ciba foundation symposium jointly with Committee for symposia on drug action on *Adrenergic mechanisms*.

3° Ciba foundation study group n° 6. *Metabolic effects of adrenal hormones*, in honour of Prof. G. W. Thorn.

4° J.-P. BARRY. *Érosion et écologie*.

5° J.-P. BARRY et PHUNG TRUNG NGAN. *Introduction à l'étude de la végétation des sables littoraux du Centre Viêt-Nam.* Note I : *Autoécologie de quelques espèces psammophiles remarquables*. Note II : *Deux aspects de la désertification*.

6° J.-P. BARRY, J. BOULBET, PHUNG TRUNG NGAN et H. WEISS. *Introduction à l'étude de la forêt dense (le massif de la boucle de la Da'Döng)*.

7° Laboratoire Arago. *Faune terrestre et d'eau douce des Pyrénées-Orientales*. Fascicule 5. *Thécamœbiens du sol*, par LOUIS BONNET et RAYMOND THOMAS.

8° *Dispositif protégé pour l'étalonnage des films servant à la dosimétrie du rayonnement* γ, par VALERIJA PAIĆ.

9° *Gœthes und Geoffroy Saint-Hilaires anatomische Studien und deren Bedeutung für die Entwicklung eines naturwissenschaftlichen Denkens*, par THÉOPHILE CAHN.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Biologie végétale appliquée du Muséum National d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Jean-Louis Hamel* obtient 48 suffrages contre 2 à M. *Jean-François Leroy*; il y a 2 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Jean-François Leroy* obtient 49 suffrages; il y a 4 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne .... M. **Jean-Louis Hamel.**
En seconde ligne .... M. **Jean-François Leroy.**

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France, pour la première ligne, M. *Bernard Halpern* obtient 50 suffrages contre 3 à M. *Paul Milliez*; il y a 3 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Paul Milliez* obtient 43 suffrages; il y a 5 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne............. M. **Bernard Halpern.**
En seconde ligne............... M. **Paul Milliez.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *De l'origine et de l'histoire des mots botaniques : stamen; étamine.* Note (*) de M. **Lucien Plantefol** et Mlle **Anne-Marie Prévost.**

Étamine, terme botanique, est la traduction française de *stāmen* qui, remplaçant des mots descriptifs, eut une utilisation scientifique à partir du XVIe siècle. *Stāmen* et plus tard étamine ont eu d'abord le sens de filet, en accord avec l'étymologie. L'acception moderne fut atteinte pour *stāmen* avec le *Systema Naturæ* de Linné (1735), pour étamine à la fin du XVIIIe siècle.

Pour parvenir au terme *étamine*, qui définit un type de pièces florales, les connaissances scientifiques ont parcouru un chemin complexe, et l'histoire du mot, que doit compléter celle aussi des expressions qui ont précédé ce mot, marque bien les étapes de la pensée scientifique au sujet de la fleur.

1. *Termes descriptifs.* — Le savoir antique n'a pas eu une idée scientifique de la fleur, c'est-à-dire qu'il n'a pas réalisé qu'il existât entre les fleurs des plantes que l'Antiquité distinguait, autre chose qu'une unité d'apparence. Certes une partie des fleurs, rendues visibles par leurs pièces colorées, appelaient instinctivement les mêmes mots, ἄνθος, ou *flōs* pour les désigner. Outre les jardins, les grands emplois des fleurs sont à Rome les couronnes [Pline (1) consacre une importante partie de son livre XXI aux fleurs pour couronnes], les préparations pharmaceutiques et les parfums [par exemple Marcellus, *De Medicamentis* (2)]; mais les feuilles vertes aussi participent à ces emplois : *Folio coronat et trifolium* (3) : (« le trèfle aussi par sa feuille sert à des couronnes ») et combien de feuilles sont médicamenteuses. Si Pline silhouette beaucoup de plantes en vue de l'étude de leurs usages, ces monographies brèves ne conduisent pas à des schémas morphologiques généraux et l'acquit scientifique, en matière de Biologie végétale, se borne presque aux constatations qu'impose la culture des champs et des vergers : le fruit naît de la fleur; Virgile écrit dans les *Géorgiques* (4) :

Quotque in flore nouo pomis se fertilis arbor
Induerat, totidem automno matura tenebat.

(« Et autant l'arbre fertile s'était couvert de pommes sous forme de fleurs nouvelles, autant il en portait de mûres à l'automne. »)

On n'a pas noté qu'il y a dans la plupart des fleurs des pièces comparables, comme ce que nous appelons étamines; aussi n'y a-t-il pas de terme descriptif commun pour les désigner, chez ceux qui sont appelés

à en parler. Pline a employé très peu de fois *stāmen* avec un sens qui n'est probablement pas du tout étamine. Il y a un emploi très net de *apices*, littéralement sommets, pour les anthères : la Rose s'ouvrant découvre ses *luteos apices* (5), « ses anthères jaunes ». *Croci* est aussi pris comme synonyme d'*apices*, sans doute à cause de la couleur jaune analogue à celle que fournit le Safran, *Crocus*, soit par Pline (6), soit par le poète Ausone (7), tandis qu'Ovide (8) applique *lingua*, simple image, aux anthères du Lis.

2. *Stamen.* — L'état d'esprit est beaucoup plus scientifique chez les Botanistes du XVIe siècle dont les Ouvrages ont un caractère tout différent des *Histoires naturelles* de Pline. Les admirables dessins qui les illustrent sont le témoignage de la qualité d'une observation impliquant des comparaisons et imposant une terminologie. Chez Fuchsius (1542) comme chez Dodonæus (1583), la dédicace du grand *in folio* où va être accumulé tout le savoir botanique, est suivie d'un bref chapitre : *Explicatio quarundam vocum* (9) (« explication de quelques termes »), et *De partibus stirpium* (10) (« des parties des plantes ») où sont définis les termes dont usera l'auteur. Le cours de Botanique de Bonnier et Leclerc du Sablon indique que, *apices* et *stāmina*, viendraient de Dodonæus (1616). En réalité les comportent déjà les *Stirpium Historiæ Pemptades sex* de cet auteur (1583); mais Fuchsius aussi les avait dans son glossaire. Inspirées partiellement de Fuchs, les définitions de Dodonæus sont plus précises :

Stamina, quæ ueluti filamenta ab intimo floris sinu e calyce erumpunt.
Apices, crassiuscula quædam in summo staminum dependentia.

(« Étamines, qui comme des filaments partant du creux intime de la fleur, sortent de son calice. Sommets, de petites masses charnues qui pendent du haut des étamines. »)

On remarquera que ce sens de *stāmen* est en étroite relation avec l'étymologie. Le mot, en effet, est construit sur une racine $^{*}ste\partial_2$-/$^{*}st\partial_2$- dont l'idée générale est celle d' « être debout ». Il va de soi qu'à l'idée de verticalité est immanente celle de ligne, de fil, tout sujet ou objet n'étant vertical que dans la mesure où sa silhouette est infiniment plus grande dans sa longueur que dans sa largeur. Le latin ainsi a gardé ces deux notions corrélatives avec *stāmen* qui a pour sens général « fil tressé à la quenouille ». Les correspondants grecs sont sémantiquement plus étendus. Tandis qu'Hésiode (11), Platon (12), Aristote (13) et Théophraste (14) limitent, comme le fera le latin, στήμων, ονος à l'idée de « chaîne verticale du tisserand et fil d'une étoffe », Hésychius (15) révèle des emplois bien plus larges; son Λεξικόν mentionne en effet, à l'article στῆμα : « ἐν ναυτικοῖς ὀνόμασιν ἀναγέγραπται καὶ ἐπὶ φυτοῦ τίθεται καὶ τὰ ὅμοια » : « στῆμα est employé dans la terminologie de la marine [mât]; il s'applique aussi à un végétal [tronc], etc. ». Mots grecs et latin, en outre, sont en rapport avec le gotique *stoma* et le sanskrit *sthāman*.

Mais sur cette idée de fil tressé à la quenouille s'était greffée, dans l'Antiquité, une considération métaphysique. Στήμων et *stamen*, c'est le fil que commencent à former les Parques à la naissance d'un être humain, ce fil de la longueur duquel est supposée dépendre la longueur de la vie et qu'Atropos coupera de ses ciseaux. Ce sens n'a eu dans la langue française aucun prolongement, alors que, dans la langue anglaise il a été employé, surtout au XVIIIe siècle, avec des acceptions variées : le *stamen* d'une personne humaine, c'est son activité vitale, sa capacité de vivre et d'engendrer; le *stamen* d'un être vivant, ce sont ses esprits animaux; le *stamen*, c'est encore l'essence ou l'élément essentiel des choses : pour Borlase ([16]) (1758), la terre est *the general food and stamen of all bodies*, « la nourriture générale et l'essence de toutes choses ».

C'est donc à l'idée toute matérielle de filament qu'allait s'arrêter la Botanique des siècles où l'on écrivait en latin les œuvres scientifiques. Cette idée était déjà présente chez Pline. Dans son œuvre, le seul emploi de *stāmen* qui ne puisse prêter à confusion est au livre XVI, 186 : les bois les plus faciles à fendre sont ceux dont *pulpa sine uenis mero stamine et tenui constat*, dont « le tissu, sans veines [ou nœuds ?] consiste uniquement en fils [fibres ?] minces ». Sans doute garde-t-il à *stāmen* le sens de filament, même quand il s'agit de la longue et mince pièce qui, dans la fleur du Lis blanc, porte une anthère, nommée ici *crocus* (XXI, 23), et c'est donc le sens vrai du mot latin que reprennent d'abord dans leurs écrits botaniques Fuchs et Dodoens; plus d'un siècle cette interprétation va durer; *stāmina* et *apices* sont deux organes indépendants. En 1700, Tournefort écrit dans ses *Institutiones rei herbariæ* ([17]) : *Partes florum dicuntur Petala, Calyx, Stamina, Apices, Pistillum*, « les parties des fleurs sont dites : *Petala*... ». Et plus loin : *Stamina sunt capillamenta illa tenuia, quæ floris medium tenere et apices sustinere solent*, « les stamina sont ces filaments ténus, qui, d'ordinaire, occupent le milieu de la fleur et portent les apices ».

Cette opposition entre *stāmen* et *apex* se retrouve aussi marquée chez un biologiste comme R. J. Camerarius ([18]) qui devait apporter avec son *Epistola de Sexu Plantarum* (1694) la première définition scientifique du phénomène sexuel dans la floraison. Ce qui l'occupe, ce sont les *apices* producteurs de pollen et non les *stāmina* qui les portent. Il emploie 82 fois le terme *apices* contre 16 fois le terme *stāmina* et des textes comme *capsulæ, suis singulæ insidentes staminibus siue petiolis*, « les capsules [à pollen] placées isolément sur leurs étamines ou pétioles », marquent typiquement l'interprétation qui fait de *stāmen* un simple filament.

Pourtant cette distinction entre *stāmen* et *apex* ne pouvait résister à une étude ontogénique de la fleur et, qu'il sorte du pétale unique, *folium*, de nos gamopétales, ou *a communiori principio, a dilatata scilicet petioli substantia*, « du principe commun de la fleur, à savoir la substance dilatée du pétiole [pédoncule] », *staminum corpus... petiolo et appensa capsula*

constare uidetur, « le corps des étamines paraît être constitué d'un pétiole et de la capsule qui lui est appendue » écrit Malpighi ([19]); si bien que le mot latin *stamen* sera tout prêt pour fournir à Linné, avec le même sens presque que notre mot étamine, ces unités staminales aisément dénombrables qui vont lui donner la base de sa classification. En effet dans la fleur, *flos*, faite pour Linné ([20]) de quatre organes (*calix, corolla, stamina, pistilla*), l'étamine comprend deux parties : *Filamentum, Anthera* (*Apex uulgo*), « le filet, l'anthère (vulgairement sommet) ».

3. *Étamine*. — Avec le XVIIIe siècle, le latin va cesser d'être la langue unique des Sciences. Auparavant, c'est d'abord sous la forme de traductions que le français scientifique prend conscience de lui-même. Dodoens a publié en flamand son Herbier, le *Cruydeboeck* (1552). Charles de l'Écluse le traduit en français en 1557 sous le titre *Histoire des Plantes* ([21]); le terme étamine n'y paraît pas, suppléé par des mots descriptifs : les boutons de la Rose s'ouvrent, « ayans au milieu plusieurs cheveux jaunes », et dans la fleur du « Lys blanc... apparaissent six languettes toutes jaulnes assises sur autant de queues ». Et pourtant *stamen* a déjà été employé 15 ans plus tôt par Fuchs; et Dodonæus lui-même dans ses *Stirpium Historiæ Pemptades sex* (1583) décrira la Rose ([22]) *stāmina quædam capillacea luteosque complexus apices*, « embrassant les étamines fines comme des cheveux et les sommets jaunes » et le Lis ([22]), *staminibus e medio emicantibus a quibus lutei dependent apices*, « aux étamines jaillissant du milieu et d'où pendent les jaunes sommets ». De même, l'*Historia generalis Plantarum* de Daléchamps parue en 1587, fut traduite par Des Moulins en 1615 ([23]) : il y est parlé des « petits grains jaunes qui sont au milieu de la Rose attachez à des filets menus », et, à propos du Lis, de « certains filaments jaunes qui se tiennent droits, lesquels ont une graine jaune au bout». Les Ouvrages aussi des voyageurs s'écrivent souvent en français dès 1550. Ce sont des descripteurs bien plus que des savants; en 1693 encore, dans sa *Description des Plantes de l'Amérique*, le R. P. Plumier ([24]), décrivant une Passiflore sous le nom de *Clematis indica*, parle de « cinq petits bras ayant chacun un sommet fait en façon d'une playe, long de quatre lignes et large de près de deux, tout couvert par dehors d'une poussière dorée fort menue ». Et même Dodart ([25]), rédigeant les Mémoires de l'Académie des Sciences, en 1696, transcrit les descriptions de 39 plantes nouvelles; il utilise 14 fois le mot filet et 9 fois le mot sommet, sans citer jamais le mot étamine.

Avant qu'étamine, qui doit traduire le *stāmen* des Botanistes, soit admis par la langue scientifique, le vocable *stāmen*, fil de la quenouille ou chaîne d'une étoffe, a fourni au vieux français plusieurs mots : Estaim ou étaim, et estame, sensiblement synonymes d'après l'*Encyclopédie* ([26]), désignent « un fil de laine plus tors qu'à l'ordinaire », fournissant sous le nom d'étaim la chaîne d'une étoffe, et sous celui d'estame la matière dont on tricote

« des bas, des bonnets, des gans » dits d'estame, tandis qu'étamine, ou étoffe de deux étaims, est une étoffe légère où trame et chaîne sont faites du même fil. Ces trois mots sont rencontrés dans des textes des XIIe, XIIIe et XIVe siècles et, par exemple, l'expression passer par l'étamine, — pour : filtrer ou bluter, sens réel — ou pour : soumettre à un examen rigoureux, sens figuré — est d'emploi courant vers 1650.

Tout ce qui s'offre à moi passe par l'étamine (Boileau, *Satire VII*, 1663).

Il semble que ce soit avec Tournefort que le mot étamine entre vraiment dans le vocabulaire botanique. Dès son premier Ouvrage, *Élémens de Botanique ou Méthode pour connaître les Plantes* [27] (1694), il oppose « fleurs à étamines » et « fleurs à feuilles ». On pourrait donc croire que le sens est le même que pour nous. Mais les textes montrent que les « étamines ou filets » sont indépendantes des sommets. Énumérant « les parties ordinaires des fleurs », il cite « les feuilles, les filets, les sommets, le pistile, le calice ». On voit d'ailleurs qu'il n'y a pas identité parfaite entre filets et étamines. « Les filets..., il y en a de deux sortes. Ceux qui soutiennent des sommets s'apellent des étamines. Ceux qui n'en soutiennent point s'apellent simplement des filets », phrase qui désigne des styles et condamne, sans en citer l'auteur, la terminologie personnelle de Césalpin [28] qui avait voulu réserver *stamina* aux seuls styles. Le texte latin, de Tournefort [17] peu différent de son texte français et qu'il devait donner six ans plus tard, est donc plus exact : l'énumération comporte, comme nous l'avons vu, *stamina* et non *capillamenta* dont filet est la traduction habituelle.

Il faut remarquer que l'opposition étamine-sommet est en accord avec la physiologie envisagée par Tournefort. « Il y a bien de l'apparence que tous ces filets servent à vuider ce que le suc nourricier contient de moins propre pour la nourriture des jeunes fruits, soit que ces excrémens, s'il est possible de se servir de ce terme, s'évaporent par les pores » des sommets, soit qu'ils s'y rassemblent en poussière très fine ou en humeur gluante, comme on l'observe quelquefois ». « Les étamines ou vaisseaux excrétoires... déchargent dans les sommets » les sucs impropres qui passant par des filières « prennent ordinairement des figures déterminées ».

Enfin dans l'*Histoire des Plantes qui naissent aux environs de Paris* [29] (1698), le terme étamine paraît 25 fois et deux fois, au début de l'Ouvrage, il est écrit *estamine*. Les descriptions font appel aux mêmes expressions qui confirment la relative indépendance d'étamine et de sommet : 16 fois l'étamine est « chargée d'un sommet », 2 fois « garnie d'un sommet », 2 fois elle « soutient un sommet ».

Au cours du XVIIIe siècle, après les leçons de Camerarius et de Linné, on atteindra à notre sens actuel. Si en 1756 dans l'*Encyclopédie* [30], M. d'Argenville définit encore étamine : « les filets simples qui sortent du cœur fleuri d'une fleur et autour du pistil », il sait bien quel est le rôle

des sommets « renfermant une poussière qui s'épanouit, tombe et féconde les embryons des graines contenues dans le pistil », tandis que Duhamel du Monceau ([31]) indique dans son lexique : « Les étamines sont les parties mâles des plantes; elles sont composées d'un filet, *filamentum*, et d'un sommet, *anthera* ». Plus précis encore, Brisseau-Mirbel ([32]) écrira en 1802, comme on le ferait de nos jours : « Les étamines, *stamina*, sont les organes mâles des Végétaux et par cela même une partie essentielle de la fleur. L'étamine est souvent composée de trois parties : 1° le pollen, poussière fécondante; 2° l'anthère, sachet contenant le pollen; 3° le filet servant de support à l'anthère ».

Le XIXe siècle devait étudier le fonctionnement de l'anthère, aborder l'ontogénie de l'androcée et l'intérêt principal allait se trouver porté de l'étamine sur le pollen.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) C. PLINIUS SECUNDUS, *Naturalis Historiæ libri* XXXVII.

(2) MARCELLUS, *De Medicamentis.*

(3) PLINIUS, *Ibid.*, XXI, 30.

(4) VERGILIUS MARO, *Georgica*, IV, 142.

(5) PLINIUS, *Ibid.*, XXI, 14.

(6) PLINIUS, *Ibid.*, XXI, 22.

(7) AUSONIUS, *Idyli*, 14, 32.

(8) OVIDIUS, *Fastes*, I, 342.

(9) L. FUCHSIUS, *De Historia Stirpium commentarii insignes*, 1542.

(10) R. DODONÆUS, *Stirpium Historiæ Pemptades sex*, 1583, p. 5.

(11) HESIODE, *Opera et Dies*, v. 536.

(12) PLATON, *De Legibus*, 504.

(13) ARISTOTE, *De Animalium generatione*, cap. VII.

(14) THÉOPHRASTE, *Historia plantarum*, III, 18.

(15) HESYCHIUS, *Lexicon*, Ienœ, 1858.

(16) BORLASE, *Nat. Hist. Cornw.*, 61, 1758.

(17) TOURNEFORT, *Institutiones Rei Herbariæ*, I, 1700, p. 70.

(18) CAMERARIUS, *De Sexu Plantarum Epistola*, 1694, p. 4.

(19) MALPHIGI, *Anatome plantarum*, 1671, p. 48 et 49.

(20) LINNÉ, *Systema naturæ*, 1735; *Observationes in regnum vegetabile*, 5.

(21) R. DODOENS, *Histoire des Plantes...*, nouvellement traduite de bas Aleman en François, par Charles de l'Escluse, 1557, p. 457 et 146.

(22) R. DODONÆUS, cf. *supra*, p. 186 et 197.

(23) J. DALECHAMPS, *Histoire générale des Plantes*, traduite par J. des Moulins, I, 1615, p. 105 et II, p. 368.

(24) R. P. C. PLUMIER, *Description des plantes de l'Amérique*, 1693, p. 63.

(25) DODART, *Mémoires pour servir à l'histoire des Plantes*, in *Mém. Acad. Roy. Sc.* depuis 1666 à 1699, t. IV, p. 243 et suiv.

(26) *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers*, V, p. 999 et VI, p. 14.

(27) TOURNEFORT, *Éléments de Botanique*, I, 1694, p. 50 à 53.

(28) A. CÉSALPIN, *Quaestionum peripateticarum libri* V, 1588.

(29) TOURNEFORT, *Histoire des Plantes qui naissent aux environs de Paris*, 1698.

(30) *Encyclopédie*, cf. *supra*, VI, p. 14.

(31) DUHAMEL DU MONCEAU, *La Physique des arbres*, 1758.

(32) BRISSEAU-MIRBEL, *Traité d'Anatomie et de Physiologie végétales*, II, an X, p. 168.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

TOPOLOGIE. — *La différentielle sur deux semi-espaces de Banach.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet.**

Soit $X = T(x)$ une transformation de points x d'un semi-espace de Banach [1], e, en points X d'un semi-espace de Banach, E. On peut démontrer que quatre propriétés importantes de la différentielle de $T(x)$, valables quand e et E sont des espaces de Banach, subsistent dans le cas actuel.

Introduction. — Nous avons, en 1925 [2] donné une définition de la différentielle d'une transformation $X = T(x)$ de points x, d'un espace de Banach en points X d'un espace de Banach. Et nous avons montré que plusieurs propriétés de cette différentielle, bien connues dans le cas où ces deux espaces sont les espaces de la géométrie élémentaire, s'étendent à ce cas infiniment plus général.

Nous allons, dans ce qui suit, étendre encore plusieurs de ces propriétés au cas où x et X appartiennent à des semi-espaces de Banach [non pas au sens trop général de nos Notes précédentes [3], mais au sens restreint adopté et justifié dans notre dernière Note [1]].

Rappel. — Ce sens restreint est le suivant : depuis notre dernière Note, *nous appelons semi-espace de Banach*, un espace vérifiant, d'une part, les axiomes nouveaux :

4° *bis*. Si $\xi - \xi_1 = 0$ (l'élément neutre), on a $\xi = \xi_1$;
16° *bis*. $\| \xi - \eta \| \leqq \| \xi - \varphi \| + \| \varphi - \eta \|$;
d'autre part, tous les axiomes de Banach *sauf* peut-être 3° et 4°.

Tout espace de Banach est un semi-espace de Banach, mais nous avons donné *des exemples où la réciproque n'est pas vérifiée.*

La différentielle. — Comme en 1925, pour les espaces de Banach, nous dirons qu'une transformation $X = T(x)$ d'un élément x d'un semi-espace de Banach e en un élément X d'un semi-espace de Banach E, est différentiable au point x de e, s'il existe une fonctionnelle linéaire $\mathcal{L}(\Delta x)$ appartenant à E telle que

$$(1) \qquad \begin{cases} \Delta T(x) - \mathcal{L}(\Delta x) = \| \Delta x \| \, \varepsilon(\Delta x), & \text{où} \quad \Delta x = x - a, \\ \Delta T(x) = T(x) - T(a) \quad \text{et} & \lim\limits_{\| \Delta x \| \to 0} \| \varepsilon(\Delta x) \| = 0, \end{cases}$$

$\mathcal{L}(u)$ est dite fonctionnelle linéaire de l'élément u de e si c'est une transformation de u en un élément de E qui est distributive et continue.

A l'aide des axiomes admis pour e et E, on démontre qu'*alors :*

1° $\mathcal{L}(c.u) = c.\mathcal{L}(u)$ *quel que soit le nombre réel* c.

2° $\| \mathcal{L}(u) \| / \| u \|$ *a une borne supérieure finie quand* u, *restant* $\neq 0$ *(l'élément neutre de* e*), parcourt* e.

Propriétés de la différentielle. — I. On ne peut remplacer $\mathcal{L}$ par une autre fonctionnelle linéaire $\mathcal{M}$; c'est-à-dire que si l'on a

$$\Delta T - \mathcal{M}(\Delta x) = \| \Delta x \| . \eta(\Delta x), \qquad \text{avec} \lim_{\| \Delta x \| \to 0} \| \eta(\Delta x) \| = 0,$$

on a nécessairement $\mathcal{M}(u) = \mathcal{L}(u)$.

On peut alors dire que si l'on a (1), $\mathcal{L}(\Delta x)$ est *la* différentielle de $T(x)$ pour $x = a$, correspondant à l'accroissement Δx de x à partir de a.

II. Une transformation $X = T(x)$ différentiable pour $x = a$ est continue pour $x = a$.

III. Si $G(x)$ est différentiable pour $x = a$, et a pour différentielle $\mathcal{M}(\Delta x)$ et si $T(y)$ est différentiable pour $y = G(a)$ et a pour différentielle $\mathcal{L}(\Delta y)$, alors $U(x) = T(G(x))$ est différentiable pour $x = a$ et sa différentielle est $\mathcal{L}(\mathcal{M}(\Delta x))$.

IV. Si $T(x)$ est fixe dans E quand x varie sur un sous-ensemble f déterminé de e, $T(x)$ a une différentielle égale à l'élément neutre Θ de E quand x est intérieur à f.

Nous avons ainsi étendu aux semi-espaces de Banach, quatre propriétés importantes de la différentielle.

Complément. — Nous ferons suivre ces propriétés par un résultat partiel. Une réciproque du théorème IV pourrait être la suivante :

Si la transformation $X = T(x)$ a une différentielle égale à l'élément neutre Θ de E sur un voisinage V ($\| x - b \| < r$) du point b de e, alors $T(x)$ est invariable $[T(x) = T(b)]$ à l'intérieur de V.

En suivant une démonstration analogue, dans ses grandes lignes, à celle qui nous avait permis en 1925 ([2]) de prouver cette réciproque quand e et E sont des espaces de Banach, on voit que cette réciproque subsiste au moins dans les cas particuliers suivants : 1° x est un nombre réel (e est une droite); 2° Revenant au cas général où e comme E est un semi-espace de Banach, on se limite au cas où $b = 0$, l'élément neutre de e.

Remarque. — On pourrait être tenté de ramener le cas général au cas 2° précédent en posant $U(y) = T(b + y)$. Mais on se heurte, dès le début, à une première difficulté : comme l'axiome 4° n'est plus supposé vérifié, il peut arriver que, si x et b sont donnés, l'équation $x = b + y$ ait plusieurs solutions en y.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
([1]) Il s'agit ici de la définition restreinte de ces espaces, donnée dans notre dernière Note (*Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2629).
([2]) *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 42, 1925, p. 293-323.
([3]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1258 et 1702.

HYDRAULIQUE. — *Variations et turbulence d'un tourbillon contenant un colorant.* Note (*) de M. **Charles Camichel.**

L'auteur continue l'étude des variations d'un tourbillon contenant un corps colorant ([6]) depuis les débits les plus faibles jusqu'aux débits les plus élevés qui provoquent la turbulence. Il démontre la périodicité irrégulière des variations et donne (*fig.* 5), un second cas des variations d'un seul filet de colorant beaucoup plus intéressant que le premier ([6]). Le tourbillon est toujours produit dans l'Ouvrage dyssymétrique des Notes précédentes ([3]), ([4]), ([5]), ([6]).

On peut avoir un tourbillon constant, c'est-à-dire sans variations, pour un débit déterminé, en diminuant convenablement la charge et le débit. C'est ainsi que le tourbillon produit a la charge $h = 1{,}5$ cm, hauteur de l'eau au-dessus du plan de l'orifice en mince paroi, le débit 8,2 cm^3/s et la température 19°,9 ne présentent pas de variations. On le vérifie en photographiant la coupe verticale à divers moments pendant une durée qui n'a pas dépassé 30 mn. Nous utilisons ce tourbillon pour choisir les colorants.

On met successivement dans ce tourbillon, avec les précautions nécessaires, un colorant bien connu, par exemple le chlorure d'argent, et ensuite le colorant à essayer; on observe et l'on photographie chaque fois, la coupe verticale de ce tourbillon; si elle est exactement pareille dans les deux cas, le nouveau colorant est accepté. L'opération se fait très facilement. La méthode employée dans la Note précédente ([6]) pour choisir les colorants était difficile en raison des variations des tourbillons qu'il fallait photographier, pour constater leur identité au cours de leurs variations, au moment précis où ils devenaient pareils. Il a fallu la grande habileté de M. Monferran pour réaliser, comme on l'a vu dans la Note précédente ([6]), l'identité des deux tourbillons comparés. La figure 1 représente la coupe verticale d'un tourbillon constant obtenue dans les conditions suivantes : charge : $h = 1{,}5$ cm; débit : $q = 8{,}2$ cm^3/s, température : 19°,9; obtenue successivement avec : *a.* l'aluminium d'une part, et d'autre part les cinq colorants : *b.* le chlorure d'argent; *c.* la fluorescéine; *d.* le sirop d'orgeat; *e.* l'encre de Chine; *f.* l'argent colloïdal. Les cinq coupes verticales des colorants sont exactement pareilles : on a ainsi une confirmation complète des résultats de la Note précédente.

La planche de cette Note était complètement terminée quand nous avons essayé comme colorant l'argile du chantier de l'École et la dernière crue de la Garonne à Banlève, parc toulousain; elles ont donné, l'une et l'autre, des colorants acceptables.

Pour étudier les variations et la turbulence d'un tourbillon contenant un corps colorant, on procède par paliers, c'est-à-dire qu'on amène le débit à une valeur déterminée, la charge étant toujours maintenue constante, et égale à 30 mm. Le tourbillon étant complètement formé, on photographie la coupe verticale, pendant une période des variations, qu'on

détermine, comme nous l'avons déjà dit en chronométrant, dans la série des variations de la coupe verticale, le retour d'un repère convenablement choisi, pour se distinguer facilement des autres variations. C'est ainsi que nous avons obtenu les coupes verticales (*fig.* 2 *a*, *b*, *c*, *d*); chacune de ces photographies ne représente qu'une seule des variations au cours de la période correspondante.

Nous avons donné, dans la dernière Note [6], un ensemble des variations au cours de la période correspondant au débit 20 cm^3/s. Cela suffit, nous n'y reviendrons pas.

Examinons la figure 2 : Dans *a*, nous voyons une seule des variations du tourbillon produit par le débit 22,7 cm^3/s, 20°,6 avant le commencement de la turbulence.

Dans *b*, une seule des variations du tourbillon produit par le débit 27,8 cm^3/s, nous voyons, à droite, le commencement de la destruction de l'édifice du tourbillon, avec formation d'un ruban provenant de la transformation des surfaces, tandis que l'édifice au voisinage de l'axe du tourbillon est encore intact.

Dans *c*, une seule des variations du tourbillon produit par le débit 32 cm^3/s la turbulence s'est développée à droite et commence à se produire au voisinage de l'axe.

Dans *d*, une seule des variations du tourbillon produit par le débit 41,6 cm^3/s la turbulence est complète.

La turbulence se produit donc progressivement.

Pour compléter nos explications, le plus simple est de donner des figures représentant la mesure de la période des variations; nous en donnerons deux :

1° La figure 3 qui représente la détermination de la période des variations du film du 25 octobre 1960 : débit 50 cm^3/s, 17°,3 comprend quatre repères, c'est-à-dire : trois périodes consécutives : la première période *a*-*b* : 23 s; la deuxième période *b*-*c* : 16,5 s; la troisième période *c*-*d* : 21 s.

La place nous a manqué pour donner les cinq repères et les variations intermédiaires, qui sont d'ailleurs moins intéressantes que celles d'un simple filet (*fig.* 5).

Pour chaque débit, on détermine quatre périodes consécutives, dont on prend la moyenne. C'est ainsi qu'on a obtenu la courbe de la période moyenne T des variations en fonction du débit Q (*fig.* 4). L'examen des quatre repères de la figure 3 est intéressant, car il montre la périodicité telle qu'elle est avec ses imperfections naturelles.

2° Nous avons déjà donné, au début de la Note précédente [6] les variations d'un seul filet de colorant dans un tourbillon en eau pure pour un débit de 12,4 cm^3/s. La figure 5 représente la même expérience en augmentant seulement le débit du tourbillon et celui du filet de chlorure

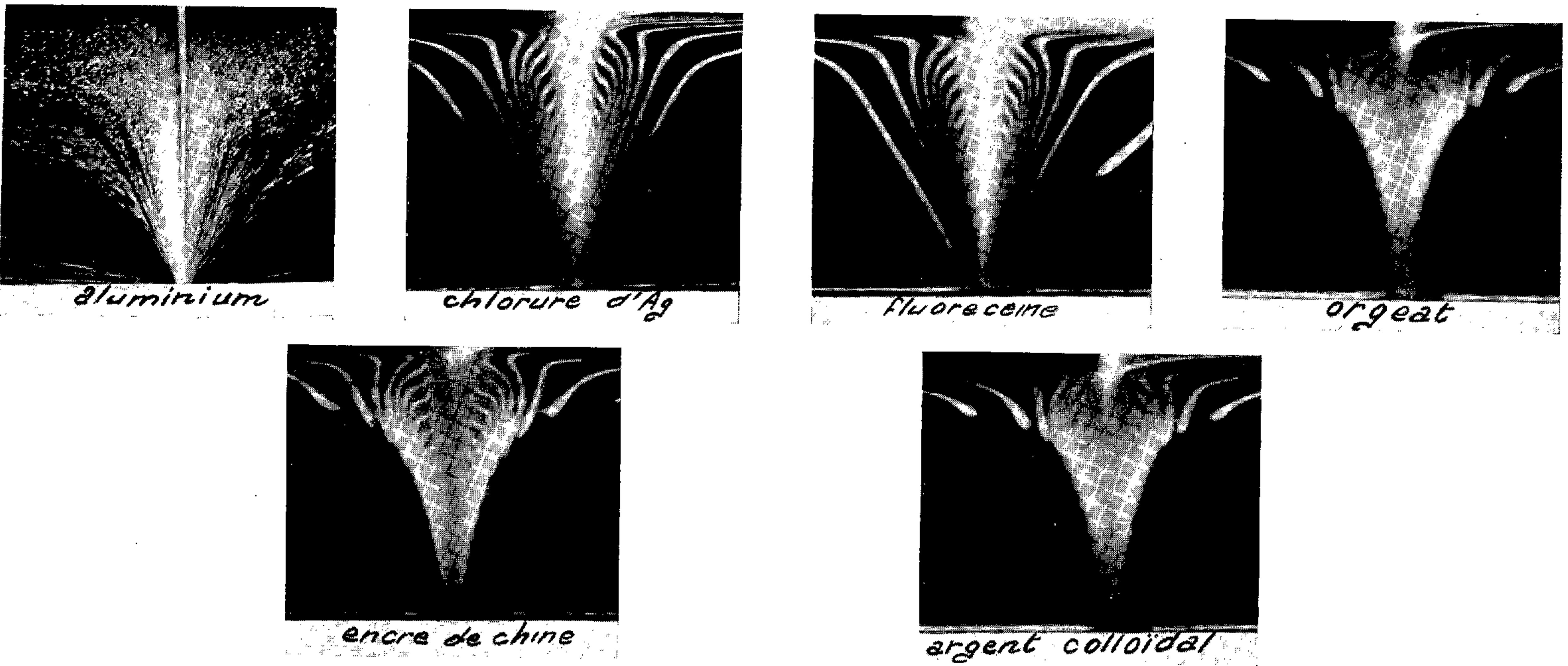


Fig. 1. — Choix du colorant. Coupes verticales du même tourbillon avec divers corps.

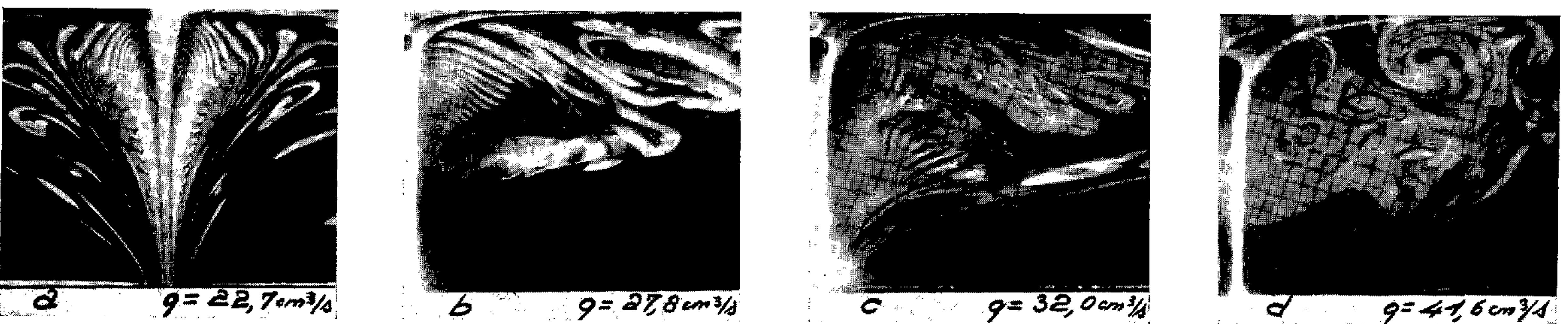


Fig. 2. — Coupes verticales de quatre tourbillons produits par des débits différents; une des variations pour chaque débit. Formation progressive de la turbulence.

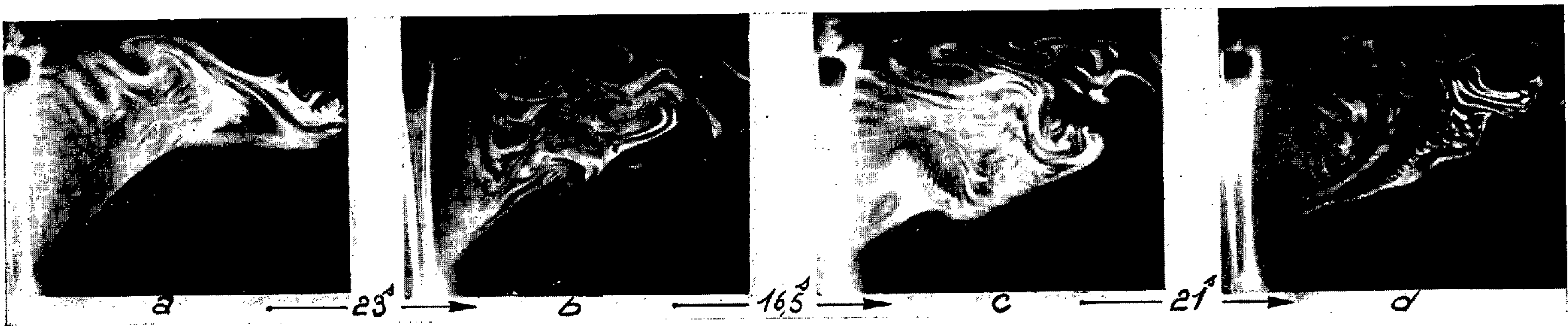


Fig. 3. — Détermination de la période moyenne des variations : 4 repères consécutifs.

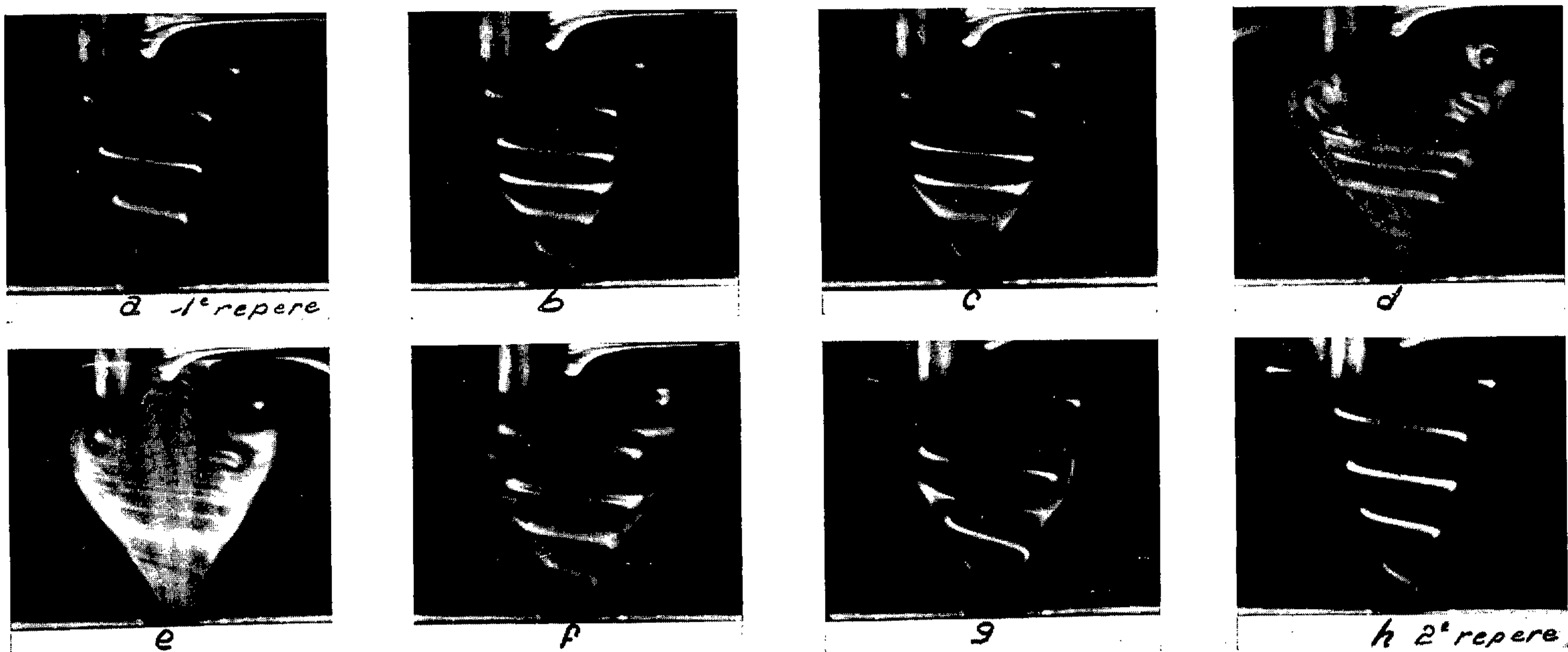


Fig. 5. — Variations d'un filet de chlorure d'argent. Au cours d'une période : 1 mn 45 s, l'édifice du colorant (3) se forme progressivement autour du filet (1er repère) et se détruit ensuite progressivement, le filet revenant à l'état initial (2e repère) à la fin de la période. Remarquer, en *e*, au centre, le deuxième édifice de courte durée.

par l'ouverture plus grande du robinet d'alimentation. C'est la détermination de la période T des variations de ce filet de chlorure pour un débit 20,4 cm³/s, 12°,8 : T = 1 mn 45 s.

Explications :

a et *h* sont les repères;

b, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* sont des variations intermédiaires entre *a* et *h*;

b, formation de surfaces à la partie inférieure du filet, mouvement des spires;

c, continuation de la formation des surfaces ;

d, formation d'un premier édifice de colorant qui nécessitera une étude spéciale que nous ferons ultérieurement;

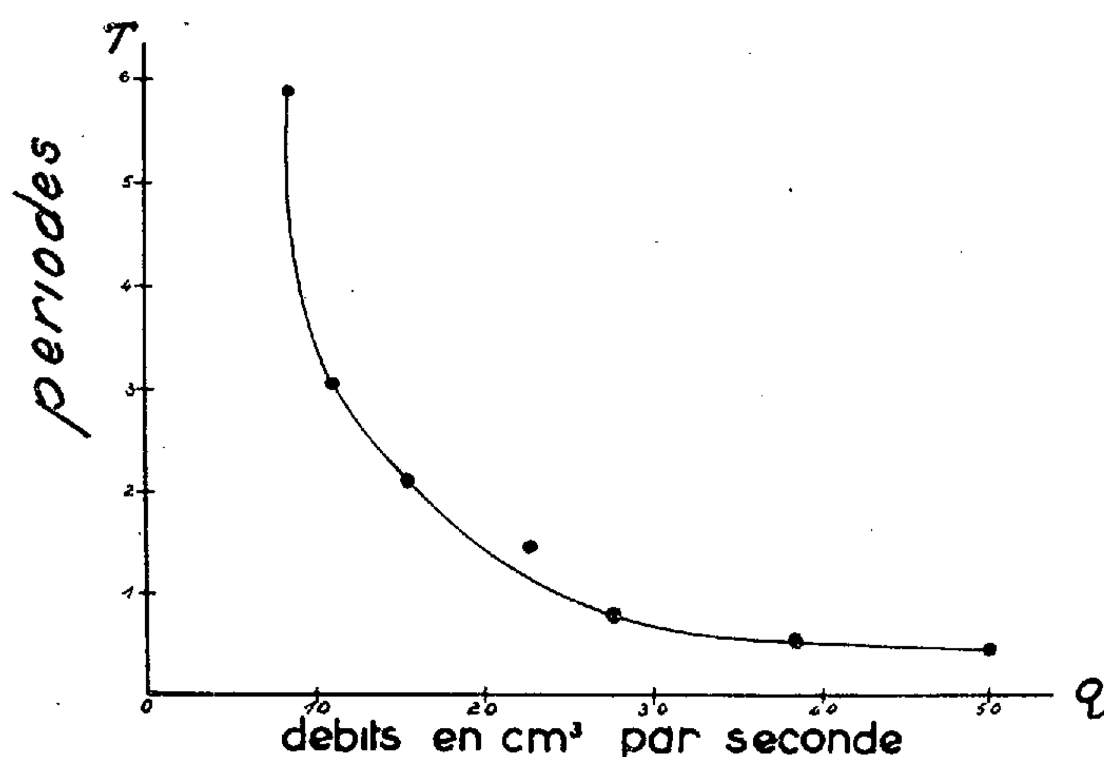


Fig. 4. — La fréquence des variations augmente avec le débit.

e, le premier édifice se développe. En même temps apparition de courte durée d'un deuxième édifice qu'on voit se dessiner autour de l'axe.

f, le premier édifice se réduit;

g, il ne reste plus au bas de la spire que des vestiges des surfaces *b* et *c*;

h, le second repère identique au premier.

La figure 5 montre avec la plus grande netteté le mécanisme de ces variations. Il n'en est pas de même pour les variations d'un tourbillon tout entier de colorant comme nous l'avons vu dans la dernière Note (6) et comme nous l'avons déjà dit p. 2.

L'expérience que nous venons de décrire nécessite quelques explications : On peut se demander pourquoi, en augmentant seulement le débit du tourbillon et celui du filet de colorant, celui-ci a comme variations : la formation et la destruction d'un édifice du colorant, alors que dans la Note (6) le même filet, de diamètre moindre seulement, ne donnait comme variations que des changements de forme (6) : c'est que, dans la présente expérience (*fig.* 5), l'eau n'est pas pure au voisinage du filet et que celui-ci, plus important abandonne quelques traces de colorant qui permettent la formation pro-

gressive des surfaces *b*, *c*, et de l'édifice qu'elles donnent et ensuite sa destruction : (*fig.* 5); c'est une question importante que nous n'avons pas encore traitée : la recherche de la quantité très faible de colorant nécessaire pour la formation des surfaces, c'est-à-dire pour l'usage du colorant.

Conclusions. — De Saint-Venant, dans son remarquable rapport sur le Mémoire de M. Maurice Lévy (¹) a dit : « Il se forme dans les tuyaux où la vitesse de l'eau est suffisamment grande, même quand les parois sont sensiblement lisses, de ces tourbillons qui deviennent si visibles et si considérables dans les lits rugueux, et qui, lancés des bords vers le milieu ou du fond vers la surface, affectent partout les mouvements d'une sorte de périodicité irrégulière depuis longtemps remarquée ».

Dans cette Note, nous établissons, dans des conditions bien précises, la périodicité irrégulière des variations et en même temps nous démontrons que leur fréquence moyenne augmente avec le courant : (*fig.* 4), ce qui indique nettement l'origine de cette périodicité.

Les variations d'un simple filet de colorant, pendant une période mettent en évidence la formation et ensuite la destruction d'un édifice du colorant.

Dans la Note : Indéterminations d'un tourbillon (²), nous avons montré, en août 1956, que les *variations* des courants entrant dans le petit bassin ABCD (*fig.* 1) de cette Note (²) sont enregistrées par le tourbillon produit à l'aval de ce bassin : nous ferons pour ces indéterminations, dans une autre Note, une étude analogue à celle-ci.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
(¹) DE SAINT-VENANT, *Comptes rendus*, 68, 1869.
(²) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 623 et *fig.* 1.
(³) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 870.
(⁴) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 331.
(⁵) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 34.
(⁶) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3247, *fig.* 2.

(*Laboratoire d'Hydraulique du C. N. R. S. à l'E.N.S.E.E.H.T.,*
2, rue des Écoles, Toulouse.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude du mécanisme de l'inhibition des cellules gonadotropes de l'hypophyse par le testicule chez le Rat.* Note de M. **Robert Courrier**, Mme **Andrée Colonge**, MM. **Marc Herlant** et **Jean-Lambert Pasteels**.

Chez des rats traités par des dérivés de graines de lin, il est possible d'observer une destruction complète de la lignée séminale, avec altérations du syncytium de Sertoli. Chez ces rats, les cellules gonadotropes de l'hypophyse sont hypertrophiées et vacuolisées, bien que la sécrétion d'androgènes paraisse normale ou augmentée.

Dans une Note précédente [1], R. Courrier et A. Colonge ont décrit des altérations très caractéristiques de la thyroïde et des testicules chez des rats Wistar soumis à un régime très riche en graine de lin ou en ses dérivés : huile ou tourteaux. Les altérations testiculaires, plus ou moins précoces selon les individus, vont jusqu'à la destruction complète de la lignée séminale, tandis que les cellules interstitielles subissent une hypertrophie importante et que la prostate et les vésicules séminales demeurent normales ou même s'hypertrophient. Il s'agit donc d'un matériel de choix pour l'étude du contrôle de la fonction gonadotrope de l'hypophyse par les testicules : nous disposons en effet de rats chez lesquels la sécrétion d'androgènes est normale ou augmentée, tandis que les tubes séminifères sont vidés.

De nombreuses expériences ont été réalisées pour vérifier si, seuls, les androgènes inhibaient la fonction gonadotrope chez le mâle. Les résultats en sont encore discutés ainsi que ceux livrés par la clinique : la destruction de la lignée séminale par la cryptorchidie expérimentale, par l'irradiation, dans les séquelles d'orchite ourlienne ou dans le syndrôme de Klinefelter [2] plaide, selon de nombreux auteurs, en faveur d'une inhibition de la fonction gonadotrope par la lignée germinale ou par le syncytium de Sertoli. D'autres contestent cette interprétation, en émettant l'hypothèse que, dans ces différentes conditions expérimentales, il y aurait en outre une sécrétion déficiente d'androgènes. Nous nous référerons à la revue de Howard, Sniffen, Simmons et Albright [3] pour résumer l'abondante littérature parue à ce propos. Signalons cependant que les méthodes expérimentales utilisées dans ces études ne sont pas à l'abri, elles-mêmes, de sévères objections : c'est ainsi que Courvoisier, Baclesse et Guyon [4] ont démontré que, lorsque la cryptorchidie expérimentale est réalisée chez le Rat en évitant soigneusement de léser les testicules, la dégénérescence de la lignée séminale est très incomplète. Dans de telles conditions, l'hypophyse ne présente de cellules de castration que très tardivement, lorsque s'installe une certaine déficience de l'interstitielle. Notre matériel, qui se caractérise par l'importance de la destruction des tubes séminifères et l'activité considérable de l'interstitielle, nous paraît pallier une telle objection.

Nous avons coloré l'hypophyse de tous les rats étudiés au trichrome d'Herlant au bleu d'Alizarine et au bleu Alcian-PAS ([5]). On sait que ces méthodes permettent, chez le Rat, de distinguer outre les deux catégories d'éléments non glycoprotidiques, les cellules thyrotropes et les deux catégories de cellules gonadotropes ([6]), ([7]).

Comme R. Courrier et A. Colonge l'ont décrit précédemment ([1]), chez tous les rats examinés, la thyroïde est vivement stimulée. Les cellules « delta » (thyrotropes) de l'hypophyse sont hypertrophiées comme chez des animaux soumis aux antithyroïdiens. Cette hypertrophie a été observée même chez des animaux ne présentant aucune altération testiculaire encore, malgré un traitement prolongé : il ne s'agit donc pas là du mécanisme de l'atteinte du testicule.

Nous classerons les animaux en fonction de l'intensité des altérations testiculaires :

I. 12 cas : les deux testicules sont intacts. Les altérations de la thyroïde et des cellules « delta » de l'hypophyse sont identiques à celles de tous les autres animaux traités. Les cellules gonadotropes ne sont pas modifiées; les vésicules séminales demeurent normales.

II. 8 cas : un seul testicule est atteint et ne l'est que partiellement. Une partie des tubes séminifères est vidée, à la périphérie du testicule altéré. Les autres sont normaux. Ni les cellules gonadotropes ni les vésicules séminales ne présentent de modification nette.

III. 5 cas : l'atteinte testiculaire est plus prononcée et bilatérale. Presque tous les tubes sont atteints et les spermatozoïdes font défaut. Il reste cependant des spermatocytes et des spermatogonies en grand nombre. Les cellules gonadotropes conservent leur aspect typique, les vésicules séminales sont petites.

IV. 11 cas : les deux testicules sont très atrophiés : le poids de chacun d'eux varie entre 300 et 350 mg. Les tubes séminifères sont complètement vidés. Le syncytium de Sertoli est partiellement détruit. L'interstitielle est hypertrophiée et se transforme en nodules adénomateux. Les vésicules séminales sont de taille égale ou supérieure à la normale. Dans de telles conditions, les cellules gonadotropes de l'hypophyse présentent une hypertrophie importante, avec la vacuolisation caractéristique de « cellules de castration ». Cette hypertrophie est cependant moindre que celle qui est rencontrée chez des animaux castrés complètement. L'hypertrophie et la vacuolisation intéressent les deux catégories de cellules gonadotropes, mais surtout les éléments « bêta » (responsables de la sécrétion de FSH).

V. Il convient de mentionner en outre que chez cinq animaux dont les récepteurs sont identiques à ceux de la série IV, nous avons rencontré dans l'hypophyse des adénomes, ou même des carcinomes. Les cellules de trois de ces tumeurs ont pris un aspect indifférencié, et il devient difficile,

sinon impossible de les identifier. Par contre, les deux adénomes dont les éléments demeurent différenciés sont constitués de cellules gonadotropes et ressemblent fort à ceux observés par Griesbach et Purves chez des rats castrés ([8]).

Le mécanisme précis de l'atteinte testiculaire est encore à l'étude. Mais cette atteinte paraît bien primaire : en effet, les altérations testiculaires sont *unilatérales* au début. En outre, les éléments gonadotropes de l'hypophyse s'hypertrophient, alors qu'ils se réduiraient vraisemblablement si l'altération des testicules était d'origine hypophysaire.

La comparaison des catégories III et IV est particulièrement significative : les animaux de la catégorie IV, de même âge et de même provenance que les autres, sécrètent évidemment plus d'androgènes que ceux de la catégorie III. Cependant leurs cellules gonadotropes sont hypertrophiées, tandis que celles de la catégorie III restent normales. Il est difficile d'admettre dans de telles conditions que les androgènes soient les seuls à assurer l'inhibition normale des éléments gonadotropes. Il semble donc que, soit les cellules de la lignée séminale, soit les cellules de Sertoli, puissent contribuer également à cette fonction. Cette hypothèse concorde avec les expériences démontrant que, chez les rats mâles castrés, des doses d'androgènes suffisantes pour rétablir un volume normal de la prostate et des vésicules séminales, ne peuvent cependant inhiber les modifications hypophysaires ([9]).

Enfin, signalons le cas de six animaux identiques à ceux de la série IV, mais chez lesquels l'hypertrophie de l'interstitielle a pris des proportions énormes et même, chez un animal, l'allure d'un carcinome ([10]). Les vésicules séminales étaient très hypertrophiées. Dans de telles conditions, l'image de l'hypophyse redevient normale. Ces résultats paraissent correspondre à l'inhibition des cellules de castration qui est observée classiquement lors de l'administration de doses importantes d'androgènes.

En résumé, il semble qu'outre la sécrétion physiologique d'androgènes, un autre facteur testiculaire contribue à l'inhibition des cellules gonadotropes de l'hypophyse. Ce second facteur fait défaut chez des animaux présentant une destruction complète et généralisée de la lignée séminale, accompagnée d'altérations du syncytium de Sertoli.

(1) R. Courrier et A. Colonge, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2842.
(2) H. F. Klinefelter, E. C. Reifenstein et F. Albright, *J. Clin. Endocr.*, 2, 1942, p. 615.
(3) R. P. Howard, R. C. Sniffen, F. A. Simmons et F. Albright, *J. Clin. Endoc. and Metabol.*, 10, 1950, p. 121.
(4) B. Courvoisier, M. Baclesse et L. Guyon, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1654.
(5) M. Herlant, *Bull. Microsc. Appl.*, 10, 1960, p. 37.
(6) M. Herlant et J.-L. Pasteels, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2625.
(7) J.-L. Pasteels, *Annales d'Endocrinologie* (sous presse).
(8) W. E. Griesbach et H. D. Purves, *Brit. J. Cancer*, 14, 1960, p. 49.

(9) N. Törnbloem, *Internal secretions of the germinal tissue of the testes and prostatic hypertrophy*, Uppsala, Almqvist and Wiksells.

(10) De telles tumeurs ont été décrites déjà chez des rats non traités : M. Guérin, *Tumeurs spontanées des animaux de laboratoire*, A. Legrand et Cie, Paris, 1954 (3 cas); C. Gilbert, J. Gillman, P. Loustalot et W. Lutz, *Brit. J. Cancer*, 12, 1958, p. 565. Chez des rats nourris aux dérivés de la graine de lin, la fréquence des adénomes de l'interstitielle nous paraît beaucoup plus élevée que chez les animaux non traités.

(*Collège de France et Faculté de Médecine de Bruxelles.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur les mesures engendrées par certaines classes de fonctions croissantes dans un σ-anneau pseudo-topologique.* Note de M. **Michel Métivier**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les notions d'extension et de restriction de fonctions croissantes alternées définies par G. Choquet, utilisées avec des hypothèses légèrement élargies, permettent de mettre en évidence un schème général de nombreuses générations de mesures.

1. Cadre de l'étude. — $\mathcal{R}$ désigne un σ-treillis booléen, de plus petit élément $\emptyset$, dont les éléments sont appelés somas. La relation d'ordre entre éléments de $\mathcal{R}$ est notée $<$, les opérations sup et inf sont notées $\vee$ et $\wedge$, et le complémentaire relatif d'un soma A par rapport à un soma B est noté $B - A \wedge B$.

Définition 1. — *$\mathcal{O}$ et $\mathcal{F}$ étant deux parties de $\mathcal{R}$, on dira que le couple $(\mathcal{O}, \mathcal{F})$ définit une pseudo-topologie sur $\mathcal{R}$ lorsqu'il vérifie les axiomes suivants :*

(PT 1) *$\mathcal{O}$ est sous-σ-treillis de $\mathcal{R}$ et $\mathcal{F}$ est un sous-δ-treillis de $\mathcal{R}$.*

(PT 2) *Quel que soit $(O, F) \in \mathcal{O} \times \mathcal{F}$, on a $(O - O \wedge F) \in \mathcal{O}$ et $F - F \wedge O \in \mathcal{F}$.*

(PT 3) *Quel que soit $X \in \mathcal{R}$, il existe $O \in \mathcal{O}$ tel que $X < O$. Les somas de $\mathcal{O}$ et $\mathcal{F}$ sont appelés respectivement ouverts et fermés.*

Lorsque $\mathcal{R}$ contient une unité U, $\mathcal{F}$ est constitué par les complémentaires des éléments de $\mathcal{O}$, et l'on a une pseudo-topologie de O. M. Nikodym [1].

2. Fonctions croissantes. — La définition suivante généralise en la spécialisant la notion de richesse de G. Choquet [2].

Définition 2. — *φ étant une fonction croissante sur un ensemble $\mathcal{E} \subset \mathcal{R}$ stable pour $\vee$, $\mathcal{E}$ sera dit φ-riche si quel que soit $(A, O_1, O_2) \in \mathcal{E} \times \mathcal{O}^2$ tel que $A < O_1 \vee O_2$, et quel que soit $\alpha < \varphi(A)$, il existe $(A_1, A_2) \in \mathcal{E} \times \mathcal{E}$ tel que $A_1 < O_1$, $A_2 < O_2$ et $\varphi(A_1 \vee A_2) \geqq \alpha$.*

Lemme 1. — *Si φ est une fonction croissante, alternée d'ordre $\mathfrak{A}_{1,b}$ sur un ensemble $\mathcal{E} \subset \mathcal{R}$, stable pour $\vee$, et φ-riche, on a la propriété suivante : quel que soit $A \in \mathcal{E}$, quel que soit $\{O_i\}_{i=1,\ldots,n}$, avec $O_i \in \mathcal{O}$ et $A < \bigvee_{i=1}^{n} O_i$, et quel que soit $\alpha < \varphi(A)$, il existe n somas $A_i \in \mathcal{E}$ tels que $A_i < O_i$ quel que soit $i = 1, \ldots, n$, et $\varphi\left(\bigvee_{i=1}^{n} A_i\right) \geqq \alpha$.*

Ce lemme permet de conserver toutes les définitions et démonstrations relatives aux notions d'extension et de restriction de fonctions croissantes

alternées ([3]), en remplaçant le mot riche par φ-riche partout où la notion de richesse intervient.

3. Génération d'une mesure. — Dans tout ce paragraphe 3, $\mathcal{E}$ désigne une partie de $\mathcal{R}$, stable pour $\vee$, telle que $\emptyset \in \mathcal{E}$; λ est une fonction définie sur $\mathcal{E}$, à valeurs dans $\overline{\mathcal{R}}^+$, nulle en $\emptyset$, croissante et telle que les axiomes suivants sont vérifiés :

(E 1) $\mathcal{E}$ est λ-riche.

(E 2) λ est simplement sous-additive.

(E 3) λ est simplement additive. λ^* désigne la fonction extérieure engendrée par λ sur $\mathcal{R}$ au sens de G. Choquet ([4]).

Définition 3. — *Soit $\mathcal{C} \subset \mathcal{F}$. Un contenu (resp. mesure) μ sur un anneau (resp. σ-anneau) booléen $\mathcal{B} \subset \mathcal{R}$, incluant $\mathcal{O}$ et $\mathcal{F}$ sera dit $(\mathcal{C}, \mathcal{O})$-adapté si*

$$\mu(X) = \inf\{\mu(O) : O \in \mathcal{O}, O > X\} \qquad \text{pour tout } X \in \mathcal{B}$$

et

$$\mu(O) = \sup\{\mu(C) : C \in \mathcal{C}, C < O\} \qquad \text{pour tout } O \in \mathcal{O};$$

μ sera dit en outre carathéodorien s'il est complet et s'il possède la propriété : tout $X \in \mathcal{R}$ tel que pour tout M intégrable (mesurable et de contenu fini) $X \wedge M$ est intégrable, est lui-même intégrable.

Définition 4. — *Soit $\mathcal{H} \subset \mathcal{F}$; λ est dite $\mathcal{H}$-régulière si pour tout $A \in \mathcal{E}$ $\lambda^*(A) = \sup\{\lambda^*(H) : H < A, \ H \in \mathcal{H}\}$ et si pour tout couple $(H_1, H_2) \in \mathcal{H} \times \mathcal{H}$ tel que $H_1 \wedge H_2 = \emptyset$ on a $\lambda^*(H_1 \vee H_2) = \lambda^*(H_1) + \lambda^*(H_2)$.*

Théorème 1. — *Soit $\mathcal{H} \subset \mathcal{F}$, $\overline{\mathcal{H}}$ l'idéal engendré par $\mathcal{H}$ dans $\mathcal{R}$, et $\mathcal{D}$ tel que $\mathcal{F} \supset \mathcal{D} \supset \overline{\mathcal{H}} \cap \mathcal{F}$. Si λ est $\mathcal{H}$-régulière, la fonction λ^* sur $\mathcal{R}$ est une fonction-contenu induisant sur l'anneau booléen $\mathcal{B}$ des somas λ^*-mesurables au sens de Carathéodory un contenu $\mu(\mathcal{D}, \mathcal{O})$-adapté carathéodorien. Si γ désigne la restriction de μ à $\mathcal{D}$, γ-capacitabilité finie et μ-intégrabilité coïncident sur $\mathcal{R}$.*

Théorème 2. — *Si λ est alternée d'ordre $\mathfrak{A}_{1,a}$ on peut remplacer contenu par mesure et anneau par σ-anneau dans l'énoncé du théorème 1. Pour que λ soit d'ordre $\mathfrak{A}_{1,a}$ il faut et il suffit que la condition suivante soit vérifiée* ([5]) :

(Ω) *Pour toute suite croissante $\{O_n\}$ d'ouverts* $\lim_n \lambda^*(O_n) = \lambda^*\left(\bigvee_n O_n\right)$.

Définition 6. — *λ est dit $(\mathcal{C}, \mathcal{O})$-approximable si quel que soit $A \in \mathcal{E}$ et quel que soit le voisinage V de $\lambda(A)$, il existe $(C, O) \in (\mathcal{C} \times \mathcal{O})$ tel que $C < A < O$ et tel que $\lambda(A') \in V$ pour tout $A' \in \mathcal{E}$ avec $C < A' < O$.*

Théorème 3. — *Si λ est $\mathcal{C}$-régulière et $(\mathcal{C}, \mathcal{O})$-approximable, le contenu (resp. mesure) μ sur $\mathcal{B}$ est un prolongement de la restriction de λ au sous-ensemble $\mathcal{E}_0$ de $\mathcal{E}$ sur lequel λ est finie. Si, de plus, λ est finie la restriction de μ à l'anneau (resp. σ-anneau) $\mathcal{A}(\mathcal{E})$ engendré par $\mathcal{E}$ est l'unique prolongement de λ en un contenu (resp. mesure) sur $\mathcal{A}(\mathcal{E})$. Si, en plus des hypothèses précédentes, $\mathcal{E}$ possède la propriété suivante [dite de $(\mathcal{D}, \mathcal{O})$-densité] :*

quel que soit $(D, O) \in \mathcal{D} \times \mathcal{O}$ *avec* $D < O$, *il existe* $A \in \mathcal{E}$ *tel que* $D < A < O$, *alors* μ *est le prolongement unique de* λ *en un contenu* (*resp. mesure*) $(\mathcal{D}, \mathcal{O})$-*adapté carathéodorien.*

4. Localisation des hypothèses. — Dans ce paragraphe, $\mathcal{E}$ est un sous-treillis de $\mathcal{F}$. Une propriété P sera dite vérifiée localement par une fonction λ définie sur $\mathcal{E}$, si l'idéal $\mathcal{J}(E)$ engendré par $E \in \mathcal{E}$ étant muni de la pseudo-topologie $(\mathcal{O} \cap \mathcal{J}(E), \mathcal{F} \cap \mathcal{J}(E))$, la restriction de λ à $\mathcal{J}(E) \cap \mathcal{E}$ vérifie P dans $\mathcal{J}(E)$, quel que soit $E \in \mathcal{E}$.

Théorème 4. — *Si* λ *est une fonction numérique définie sur* $\mathcal{E}$, *finie, croissante, vérifiant* (E 2), (E 3) *et* (E 1) *localement, localement continue à droite,* λ *est prolongeable de façon unique en un contenu sur le treillis booléen engendré par les fermés et les ouverts* $\mathcal{E}_s$-*bornés, localement* $(\mathcal{E}, \mathcal{O})$-*adapté. La restriction de ce contenu au treillis booléen engendré par* $\mathcal{E}$ *est le prolongement d'extension minimale unique de* λ *en un contenu.*

Théorème 5. — *Si* λ *vérifie localement la condition* (Ω), *le théorème* 4 *reste vrai si l'on remplace partout le mot contenu* (*resp. treillis*) *par le mot mesure* (*resp.* σ-*treillis*).

Nous donnerons des applications de ces résultats dans une prochaine publication.

(1) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 16.
(2) *Cf.* G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1953-1954, p. 181.
(3) *Cf.* G. Choquet, *ibid.*, p. 175.
(4) *Ibid.*, p. 174.
(5) *Voir* l'introduction de cette condition dans le théorème 28.1 de *Theory of capacities*, déjà cité.

ESPACES VECTORIELS TOPOLOGIQUES. — *Sur l'étude combinatoire des familles de convexes.* Note (*) de M. **Alain Ghouila-Houri**, transmise par M. Maurice Fréchet.

On propose ici une généralisation d'un résultat connu, intervenant en théorie des jeux [1].

Théorème. — *Soit* E *un espace vectoriel topologique. Soient dans* E *une convexe* C, *des convexes fermés* $C_1, C_2, \ldots, C_m$ $(m \geqq 2)$ *et un fermé* F.

Si

$$C \cap \left(\bigcap_{j \neq i} C_j\right) \neq \emptyset \qquad \textit{pour} \quad i = 1, 2, \ldots, m;$$

si

$$C \cap \left(\bigcap_{j=1}^{m} C_j\right) = \emptyset$$

et si

$$C \subset F \cup \left(\bigcup_{j=1}^{m} C_j\right),$$

alors on a

$$F \cap C \cap \left(\bigcap_{j \neq i} C_j\right) \neq \emptyset \qquad \textit{pour} \quad i = 1, 2, \ldots, m.$$

Démonstration. — 1° Cas où $E = R^n$ et où C est compact :

La proposition est évidente pour $m = 2$. Nous allons supposer qu'elle est vraie pour $m - 1$, et montrer qu'elle est vraie pour m. Pour cela, considérons la famille $\mathcal{C}$ des convexes compacts inclus dans C qui ont une intersection non vide avec tous les ensembles $\bigcap_{j \neq i} C_j$. Cette famille n'est pas vide, puisqu'elle contient C, et est inductive pour la relation $\supset$. Soit C′ un élément minimal de $\mathcal{C}$, et posons

$$C'_i = C' \cap C_i \qquad \text{pour} \quad i = 1, 2, \ldots, m;$$
$$F' = C' \cap F.$$

Soient des points $a_1, a_2, \ldots, a_m$ ayant la propriété

$$a_i \in \bigcap_{j \neq i} C'_j;$$

C′ est identique au polyèdre convexe engendré par les a_i.

On a quel que soit i : $a_i \notin C'_i$, et par conséquent a_i est un sommet de C′.

Supposons $a_i \notin F'$: on a alors $a_i \notin F' \cup C'_i$, d'où $a_i \notin [F' \cup C'_i]$ puisque a_i est un sommet. Il existe alors une fonction linéaire affine $g(x)$ telle

que $g(a_i) < 0$ et

$$\inf_{x \in [F' \cup C'_i]} g(x) > 0.$$

Posons

$$A = \{x / g(x) = 0\}, \qquad B\{x / g(x) \geqq 0\},$$
$$C'' = A \cap C' \qquad \text{et} \qquad C''_j = A \cap C'_j \qquad (\text{pour } j \neq i).$$

On a

$$C'' = \bigcup_{j \neq i} C''_j;$$

on a aussi $\bigcap_{j \neq i} C''_j = \varnothing$, sans quoi $B \cap C'$ appartiendrait à $\mathcal{C}$, ce qui contredirait le caractère minimal de C'. Enfin, quel que soit $k \neq i$, on a

$$\bigcap_{\substack{j \neq i \\ j \neq k}} C'_j \ni a_i \qquad \text{et} \qquad \left(\bigcap_{\substack{j \neq i \\ j \neq k}} C'_j\right) \cap C'_i = \bigcap_{j \neq k} C'_j \neq \varnothing;$$

d'où

$$\left(\bigcap_{\substack{j \neq i \\ j \neq k}} C'_j\right) \cap A \neq \varnothing, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \bigcap_{\substack{j \neq i \\ j \neq k}} C''_j \neq \varnothing.$$

Le théorème étant supposé vrai, pour $m - 1$, on devrait avoir quel que soit k,

$$\varnothing \cap \left(\bigcap_{\substack{j \neq i \\ j \neq k}} C'_j\right) \neq \varnothing,$$

ce qui est absurde.

On a donc $a_i \in F'$ quel que soit i. C. Q. F. D.

2° *Cas général*. — Soient des points $a_1, a_2, \ldots, a_m$ ayant la propriété

$$a_i \in C \cap \left(\bigcap_{j \neq i} C_j\right) \qquad (i = 1, 2, \ldots, m).$$

Considérons l'ensemble P_m des m-uples $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m)$ tels que $\lambda_i \geqq 0$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$ et $\sum_{i=1}^{m} \lambda_i = 1$.

P_m est un ensemble convexe compact de R^m.

Soit f l'application $\lambda \to \sum_{i=1}^{m} \lambda_i a_i$ de P_m dans E.

On a $f^{-1}(C) = P_m$; les ensembles $f^{-1}(C_i)$ sont convexes fermés et $f^{-1}(F)$ est fermé. On a

$$P_m = f^{-1}(F) \cup \left(\bigcup_{i=1}^{m} f^{-1}(C_i)\right),$$

$$\bigcap_{i=1}^{m} f^{-1}(C_i) = \varnothing,$$

et, quel que soit i,

$$\bigcap_{j \neq i} f^{-1}(C_i) \neq \emptyset.$$

Le théorème étant vrai dans R^m, on a bien la propriété énoncée.

C. Q. F. D.

Corollaire 1. — *Soient dans un espace vectoriel topologique des convexes fermés,* $C_1, C_2, \ldots, C_m$ $(m \geq 2)$. *Si l'intersection de ces* m *ensembles est vide, et si l'intersection de* $(m-1)$ *quelconques d'entre eux est non vide, alors l'intersection de* $(m-1)$ *quelconques d'entre eux rencontre tout fermé dont la réunion avec* $\bigcup_{i=1}^{m} C_i$ *est convexe.*

Corollaire 2. — *Soient dans un espace vectoriel topologique des convexes fermés* $C_1, C_2, \ldots, C_m$, *dont la réunion est convexe. Supposons que l'intersection de* k *quelconques d'entre eux* $(1 \leq k < m)$ *soit non vide; alors il existe* $(k+1)$ *d'entre eux dont l'intersection est non vide : plus précisément, l'intersection de* k *quelconques d'entre eux rencontre la réunion des* $(m-k)$ *autres.*

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) C. Berge, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2698.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Transformations linéaires dans l'ensemble des suites ordonné.* Note (*) de Mlle **Monique Vuilleumier**, présentée par M. Paul Montel.

En s'appuyant essentiellement sur la structure d'ordre de l'ensemble des suites, on donne une généralisation de certains théorèmes relatifs aux transformations linéaires des suites du type de Tœplitz-Schur.

Soit $(\mathcal{S}, \preceq)$ l'ensemble des suites $\mathbf{x} = \{x_n\}$ à termes complexes ordonné par

$$\mathbf{x} \preceq \mathbf{y} \overset{\text{déf}}{\Leftrightarrow} \exists\, \mathrm{M} > 0 : \quad |x_n| \leqq \mathrm{M}\,|y_n|;$$

on désigne par *fermeture* d'une partie $\mathcal{X} \subseteq \mathcal{S}$ l'ensemble $\overline{\mathcal{X}}$ des suites qui précèdent l'un quelconque des éléments de X,

$$\overline{\mathcal{X}} = \{\mathbf{y} \in \mathcal{S} : \exists\, \mathbf{x} \in \mathcal{X} : \mathbf{y} \preceq x\}.$$

Plusieurs théorèmes connus peuvent s'exprimer à l'aide de ces notions, en particulier les deux suivants.

I. *Soit* $\mathbf{u}$ *et* $\mathbf{v}$ *deux suites données; pour que toute suite de la fermeture* $\overline{\mathbf{u}}$ *de* $\mathbf{u}$ *soit transformée par la matrice* $[a_{n,k}]$ *en une suite de la fermeture* $\overline{\mathbf{v}}$ *de* $\mathbf{v}$, *il faut et il suffit que* $\left\{\sum_{k=1}^{\infty} |a_{n,k}|\right\} \in \overline{\mathbf{v}}$.

Cet énoncé est une extension immédiate du fait que toute suite bornée est transformée par la matrice $[a_{n,k}]$ en une suite bornée si et seulement si $\sum_{k=1}^{\infty} |a_{n,k}| = O(1)$, $n \to \infty$ [*voir* J. Schur ([4])].

II. *Soit* $\overline{\mathcal{U}}$ *et* $\overline{\mathcal{V}}$ *les fermetures de deux chaînes dénombrables* $\mathcal{U}, \mathcal{V} \subset (\mathcal{S} \preceq)$; *si la chaîne* $\mathcal{U}$ *satisfait en outre la condition que*

$$\forall\, \mathbf{x} \in \mathcal{U}, \quad \exists\, \mathbf{y} \in \mathcal{U} : \quad \sum_{n=1}^{\infty} |x_n| / |y_n| < \infty,$$

alors, pour que toute suite de $\overline{\mathcal{U}}$ *soit transformée par la matrice* $[a_{n,k}]$ *en une suite de* $\overline{\mathcal{V}}$, *il faut et il suffit que*

$$\forall\, \mathbf{x} \in \mathcal{U}, \text{ et } \forall\, k, \quad \{a_{n,k} x_k\} \in \overline{\mathcal{V}}.$$

Ce théorème, qui, à quelques modifications près, est dû à B. Bajšanski et J. Karamata ([1]), est une extension du théorème suivant de I. Heller ([3]).

Pour que toute suite de Taylor, c'est-à-dire toute suite $\mathbf{x}$ telle que $\sqrt[n]{|x_n|} = O(1)$, $n \to \infty$, soit transformée par la matrice $[a_{n,k}]$ en une suite de Taylor, il faut et il suffit qu'à tout $\varepsilon > 0$, on puisse associer un M_ε tel que $|a_{n,k}| \leqq \varepsilon^k \mathrm{M}_\varepsilon^n$, $\forall\, n$ et k.

La généralisation en vue de ce groupe de théorèmes peut s'énoncer comme suit.

THÉORÈME. — *Soit* $\overline{\mathfrak{U}}$ *et* $\overline{\mathfrak{V}}$ *les fermetures de deux chaînes dénombrables* $\mathfrak{U}, \mathfrak{V} \subset (\mathfrak{S}, \preceq)$. *Pour que toute suite de* $\overline{\mathfrak{U}}$ *soit transformée par la matrice* $[a_{n,k}]$ *en une suite de* $\overline{\mathfrak{V}}$, *il faut et il suffit que*

$$(1) \qquad \forall \mathbf{u} \in \mathfrak{U}, \quad \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} | a_{n,k} u_k | \right\} \in \overline{\mathfrak{V}}.$$

La démonstration se ramène à celle du cas particulier où $\overline{\mathfrak{U}}$ est réduit à l'ensemble des suites bornées, auquel cas la condition (1) devient

$$\left\{ \sum_{k=1}^{\infty} | a_{n,k} | \right\} \in \overline{\mathfrak{V}}.$$

En raisonnant par l'absurde, il s'agit alors de montrer que

$$(2) \qquad \forall \mathbf{v} \in \mathfrak{V}, \quad \limsup_{n=\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{| a_{n,k} |}{v_k} = \infty$$

implique

$$(3) \qquad \exists \mathbf{x} \text{ bornée} : \quad \forall \mathbf{v} \in \mathfrak{V}, \quad \limsup_{n=\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a_{n,k}}{v_n} x_k = \infty.$$

La construction d'une telle suite $\mathbf{x}$ se fait d'une manière analogue à celle de la démonstration classique du théorème de Schur, en s'appuyant toutefois sur le fait que $a_{n,k} = O(v_n)$, $n \to \infty$, $\forall k$ [*voir* lemme de B. Bajšanski et J. Karamata (¹)], et sur le lemme suivant :

LEMME. — *Soit* $\mathcal{C} \subset (\mathfrak{S}, \preceq)$ *est une chaîne dénombrable de suites telles que*

$$\forall \mathbf{c} \in \mathcal{C}, \quad \limsup_{n=\infty} c_n = \infty,$$

il existe une suite d'indices n' *telle que*

$$\forall \mathbf{c} \subset \mathcal{C}, \quad c_{n'} \to \infty, \quad n' \to \infty.$$

Ce lemme est une conséquence du théorème connu de P. Dubois-Reymond (*voir* par exemple F. Hausdorff [(²), p. 244]; pour le voir, il suffit d'associer à la suite $\mathcal{C}$ une suite $\mathcal{D}$ de suites dyadiques, décroissante au sens de Hausdorff, c'est-à-dire telle que

$$\forall \mathbf{d}_i \in \mathcal{D}, \quad \mathbf{d}_i \preceq \mathbf{d}_{i+1} \Leftrightarrow \exists n_0 : \quad \forall n > n_0, \quad | d_{n,i} | \leq | d_{n,i+1} |,$$

et d'appliquer à cette suite le théorème de Dubois-Raymond.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(¹) B. BAJŠANSKI et J. KARAMATA, *Publications de l'Institut mathématique de l'Académie serbe des Sciences*, 14, 1960.

(²) F. HAUSDORFF, *Fund. Math.*, 26, 1936, p. 241-255.

(³) I. HELLER, *Contribution à la théorie des séries divergentes*, *Thèse*, Genève, 1950

(⁴) J. SCHUR, *J. reine angew. Math.*, 151, 1921, p. 79-111.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctions plurisousharmoniques, différences de deux fonctions plurisousharmoniques de type exponentiel.* Note (*) de M. **Vazguen Avanissian**, présentée par M. Paul Montel.

D'après un théorème dû à Lindelöf, une fonction entière d'une variable complexe quotient de deux fonctions entières de type exponentiel est elle-même de type exponentiel. L. Ehrenpreis, en utilisant un théorème sur le module minimal [*cf.* ([1])], et B. Malgrange directement [*cf.* ([2])], ont démontré cet énoncé. Nous nous proposons de montrer que ce résultat est une conséquence d'une propriété des fonctions plurisousharmoniques ([3]).

Définition. — *Une fonction plurisousharmonique* $V(z_1, \ldots, z_n)$ *dans tout* $\mathbf{C}^n$ *sera dite de type exponentiel par rapport à* $\log \| z \|$, *où* $\| z \| = | z_1 | + \ldots + | z_n |$, *si*

$$\tau(V) = \limsup_{|z_j| \to \infty} \frac{V^+(z_1, \ldots, z_n)}{\| z \|} < \infty \qquad [V^+ = \sup(V, o)].$$

Théorème. — *Soient* V_1 *et* V_2, *deux fonctions plurisousharmoniques dans tout* $\mathbf{C}^n$ *de type exponentiel par rapport à* $\log \| z \|$. *Si* $V = V_1 - V_2$ *est définie et plurisousharmonique dans tout* $\mathbf{C}^n$, *alors* V *est aussi de type exponentiel par rapport à* $\log \| z \|$. *Plus précisément, si* $V_1(o) > -\infty$, $V_2(o) > -\infty$, *on a*

$$\tau(V) \leq (1 + \lambda_0)\,\tau(V_1) + \frac{(1 + \lambda_0)(1 + 2\lambda_0)}{\lambda_0^2}\,\tau(V_2),$$

où λ_0 *est la racine positive de l'équation* $[\tau(V_1)/\tau(V_2)]\,\lambda^3 - 3\lambda - 2 = o$.

Nous démontrons tout d'abord le résultat suivant :

Proposition. — *Soient* $V_1(x_1, \ldots, x_p)$, $V_2(x_1, \ldots, x_p)$ $(p \geq 2)$, *deux fonctions sousharmoniques dans tout* $\mathbf{R}^p$, *telles que la différence* $V = V_1 - V_2$ *soit définie et sousharmonique dans tout* $\mathbf{R}^p$. *Si l'on a*

$$\limsup_{|x| \to \infty} V_1^+(x)\,|x|^{-\rho} = \tau_1 < \infty,$$
$$\limsup_{|x| \to \infty} V_2^+(x)\,|x|^{-\rho} = \tau_2 < \infty, \qquad V_2(o) > -\infty\,;$$

où $x = (x_1, \ldots, x_p) \in \mathbf{R}^p$, $|x|^2 = \sum_1^p x_j^2$, $\rho > o$ *fini, alors*

$$\limsup_{|x| \to \infty} V^+(x)\,|x|^{-\rho} = \tau < \infty.$$

En effet, étant donné $\varepsilon > o$, il existe $\delta(\varepsilon) > o$ tel que

$$V_1 \leq (\tau_1 + \varepsilon)\,|x|^\rho, \qquad V_2 \leq (\tau_2 + \varepsilon)\,|x|^\rho, \qquad |x| > \delta(\varepsilon).$$

Soit $R > \delta$, un nombre donné. La fonction

$$\varphi(x) = V_2 - (\tau_2 + \varepsilon)\,R^\rho$$

est sousharmonique négative pour $|x| \leq R$. Si l'on désigne par $A(\varphi, x, r)$

la moyenne spatiale de φ sur la boule de centre x et de rayon $r > 0$, on aura

$$r^p A(\varphi, x, r) \geqq (r + |x|)^p A(\varphi, 0, r + |x|) \geqq (r + |x|)^p \varphi(0), \qquad (r + |x| \leqq R).$$

Donc

$$(1) \qquad A(V_2, x, r) \geqq (\tau_2 + \varepsilon)\left[1 - \left(1 + \frac{|x|}{r}\right)^p\right] R^\rho + \left(1 + \frac{|x|}{r}\right)^p V_2(0).$$

Posons pour $|x| > \delta$, $r = \lambda |x|$, $R = (1 + \lambda)|x|$, où $\lambda > 0$ est une constante arbitraire. (1) s'écrit

$$(2) \qquad A(V_2, x, r) \geqq (\tau_2 + \varepsilon)\left[1 - \left(1 + \frac{1}{\lambda}\right)^p\right](1 + \lambda)^\rho |x|^\rho + \left(1 + \frac{1}{\lambda}\right)^p V_2(0).$$

D'autre part,

$$(3) \qquad A(V_1, x, r) \leqq (\tau_1 + \varepsilon)(r + |x|)^\rho = (\tau_1 + \varepsilon)(1 + \lambda)^\rho |x|^\rho, \qquad |x| > \delta(\varepsilon).$$

Par conséquent, d'après (2) et (3),

$$(4) \qquad \begin{aligned} V(x) &\leqq A(V_1, x, r) - A(V_2, x, r) \\ &\leqq \left[(\tau_1 + \varepsilon)(1 + \lambda)^\rho + (\tau_2 + \varepsilon)\left[\left(1 + \frac{1}{\lambda}\right)^p - 1\right](1 + \lambda)^\rho\right]|x|^\rho \\ &\quad - \left(1 + \frac{1}{\lambda}\right)^p V_2(0), \qquad |x| > \delta(\varepsilon). \end{aligned}$$

Donc,

$$(5) \qquad \limsup_{|x| \to +\infty} V^+(x)|x|^{-\rho} \leqq (1 + \lambda)^\rho \tau_1 + (1 + \lambda)^\rho \left[\left(1 + \frac{1}{\lambda}\right)^p - 1\right]\tau_2.$$

D'où la proposition.

Dans le cas $\rho = 1$, $p = 2$, le second membre de (5) est minimal pour $\lambda = \lambda_0$, où λ_0 est la racine positive de $(\tau_1/\tau_2)\lambda^3 - 3\lambda - 2 = 0$. D'où résulte le théorème dans le cas des fonctions sousharmoniques d'une seule variable complexe de type exponentiel par rapport à $\log |z_1|$. Pour établir le théorème dans le cas général, on peut considérer pour $\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_n)$ fixé, $\|\alpha\| = 1$, les fonctions sousharmoniques en $\xi \in \mathbf{C}^1$ de type exponentiel par rapport à $\log |\xi|$:

$$V_1(\alpha_j \xi) = V_1(\alpha_1 \xi, \ldots, \alpha_n \xi),$$
$$V_2(\alpha_j \xi) = V_2(\alpha_1 \xi, \ldots, \alpha_n \xi),$$

et appliquer l'inégalité (4) à $V_\alpha(\xi) = V_1(\alpha_j \xi) - V_2(\alpha_j \xi)$, avec $\rho = 1$, $p = 2$, $\tau_1 = \tau(V_1)$, $\tau_2 = \tau(V_2)$.

En particulier, si V_1 et V_2 sont de la forme $\log |f(z_1, \ldots, z_n)|$, f entière de type exponentiel, le théorème donne le résultat de Lindelöf.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) L. Ehrenpreis, *Amer. J. Math.*, 77, 1955.

(2) B. Malgrange, *Ann. Inst. Fourier*, 6, 1955.

(3) Une fonction $V(z_1, \ldots, z_n)$ est dite plurisousharmonique dans un domaine D de $\mathbf{C}^n$ si : *a.* V est à valeurs réelles, $-\infty \leqq V < \infty$, en un point au moins $V > -\infty$; *b.* V est bornée supérieurement sur tout compact de D; *c.* si π^1 est un plan analytique défini par $z_j = z_j^0 + a_j u$, $j = 1, \ldots, n$, la fonction $\varphi(u) = V(z_j^0 + a_j u)$ est sousharmonique (ou $-\infty$) sur chaque composante connexe de $D \cap \pi^1$ [*voir* (4)].

(4) P. Lelong, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 62, 1945.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur quelques propriétés topologiques des opérateurs linéaires.* Note (*) de M. **Henri Mascart**, présentée par M. Paul Montel.

On étudie les opérateurs linéaires qui appliquent l'un sur l'autre deux espaces vectoriels de fonctions analytiques. Moyennant une condition simple, on obtient des propriétés sur la continuité d'un opérateur et la convergence d'une suite d'opérateurs.

Soit E un espace vectoriel sur le corps des complexes de fonctions holomorphes à l'origine (qui peut être remplacée par un point quelconque), tel que, si $f(z) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p (z^p/p!)$ appartient à E, les fonctions $s_n(z) = \sum_{p=0}^{n} a_p (z^p/p!)$ appartiennent aussi à E. Considérons un opérateur linéaire L qui applique E sur un espace E' de fonctions holomorphes en un point donné, l'origine par exemple, et qui vérifie en chaque point d'un cercle centré à l'origine

$$\lim_{n \to \infty} \mathrm{L}(s_n) = \lim_{n \to \infty} \sum_{p=0}^{n} a_p h_p(z) = \mathrm{L}(f). \tag{1}$$

Les fonctions $h_p(z) = \mathrm{L}(z^p/p!)$, qui appartiennent à E', déterminent donc l'opérateur L. On les suppose définies pour toute valeur de p; ainsi pour un espace E de fonctions paires on conviendra de poser $h_p(z) = 0$ pour p impair; cette règle se généralise aisément. L est aussi défini par la matrice infinie (l_p^q), où l'élément l_p^q, situé dans la colonne de rang p, est le coefficient de $z^q/q!$ dans le développement de la fonction $h_p(z)$ en série entière en z au voisinage de l'origine.

Si l'on met a_p sous la forme intégrale de Cauchy, on est conduit à considérer les séries doubles

$$\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} l_p^q \frac{p!}{q!} \frac{z^q}{u^{p+1}} \tag{2}$$

et

$$\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} l_p^q \frac{p!}{q!} z^q z'^{p+1}. \tag{2'}$$

Nous dirons que l'opérateur L est soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$ si la série (2') admet r' et $1/r$ pour rayons de convergence associés (convergence absolue dans $|z| < r'$ et $|z'| < 1/r$). S'il en est ainsi, on a

1. Théorème. — *L'opérateur* L *applique l'espace* E *des fonctions holomorphes dans* $|z| \leq r$ *sur un espace* E' *de fonctions holomorphes dans* $|z| < r'$.

Pour une valeur de u ($|u| > r$) la série (2) absolument convergente dans $|z| < r'$ y définit une fonction holomorphe qui est la transformée par L de $1/(u-z)$. Pour une fonction $f(z)$ de E il existe un domaine d

de frontière C tel que : d contient l'origine; C est formée d'un nombre fini de courbes simples, rectifiables; C est contenue dans $|z| > r$; $f(z)$ est holomorphe dans d et continue dans $d + C$.

Théorème. — *Si l'on décrit* C *dans le sens direct, on a dans* $|z| < r'$

$$L(f) = \frac{1}{2i\pi}\int_C L\left(\frac{1}{u-z}\right)f(u)\,du. \tag{3}$$

Le contour C ne peut être le même pour toutes les fonctions de E, mais il existe un tel contour pour chacune d'entre elles.

Cette étude permet celle d'opérateurs qui ne sont pas soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$. Soit en effet un opérateur auxiliaire A qui applique biunivoquement E et E' respectivement sur deux classes de fonctions F et F'. Le transmué Λ de L par A est défini dans E par $L = \overline{A}\Lambda A$, où $\overline{A}$ est l'inverse de A. Si Λ est soumis à une condition de continuité équivalente à (1), les théorèmes précédents donnent des propriétés de l'opérateur Λ.

2. On peut munir les espaces E et E' de deux topologies qui permettent de rendre l'opérateur L continu grâce à la formule (3).

Théorème. — *Si une suite* $\{f_n(z)\}$ *de fonctions de* E *converge uniformément dans un cercle de centre* O *et de rayon supérieur à* r, *la suite* $\{L(f_n)\}$ *converge uniformément dans tout cercle de centre* O *et de rayon inférieur à* r'.

Ce résultat peut être, lui aussi, transmué. Si les fonctions $\varphi_n(z)$ et $\varphi(z)$ de F sont telles que $\overline{A}(\varphi_n)$ converge uniformément vers $\overline{A}(\varphi)$ dans un domaine quand $n \to \infty$, nous dirons que $\varphi_n(z)$ converge vers $\varphi(z)$ dans la topologie de la convergence uniforme dans ce domaine, associée à l'opérateur $\overline{A}$.

Corollaire. — *L'opérateur* Λ *est rendu continu pour les fonctions de* F *par les topologies de la convergence uniforme dans un cercle* $|z| \leqq \rho$ $(\rho > r)$ *pour les éléments de* F *et dans tout cercle* $|z| \leqq \rho' < r'$ *pour ceux de* F', *associée à l'opérateur* $\overline{A}$.

On généralise ainsi un résultat dû à M. Boas [1]. Si l'on désigne par D la dérivation, un opérateur permutable avec D et applicable aux fonctions entières de croissance (σ, τ) [2] est

$$\Lambda = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_n D^n \qquad \text{avec} \quad \overline{\lim_{n\to\infty}}\,(n!^{1-\frac{1}{\sigma}}|\lambda_n|)^{\frac{1}{n}} < (\sigma\tau)^{-\frac{1}{\sigma}};$$

soit enfin l'opérateur $\overline{A}_\sigma$ tel que $\overline{A}_\sigma(f) = \sum_{n=0}^{\infty} n!^{1/\sigma} a_n (z^n/n!)$. On a ainsi.

Conséquence. — Pour $\sigma \leqq 1$ l'opérateur Λ est rendu continu par la topologie de la convergence uniforme dans tout cercle $|z| \leqq a < (\sigma\tau)^{-1/\sigma}$, associée à l'opérateur $\overline{A}_\sigma$.

3. La formule (3) permet encore de trouver la limite d'une suite d'opérateurs $\{L_n\}$. Si l'on suppose L_n soumis à la condition $\mathcal{C}(r_n, r'_n)$, on se

place dans le cas où il existe deux nombres ρ et ρ' tel qu'on ait, au moins à partir d'un certain rang, $r_n < \rho$ et $r'_n > \rho'$. On a alors

THÉORÈME. — *Si, lorsque* $n \to \infty$, $L_n[1/(u-z)]$ *converge uniformément sur* $|u| = \rho$ *et* $|z| = \rho'$, *pour toute fonction* $f(z)$ *holomorphe dans* $|z| \leqq \rho$, $L_n(f)$ *converge uniformément dans tout cercle* $|z| \leqq \rho'_1 < \rho'$.

La série double définissant $L_n[1/(u-z)]$, absolument convergente dans $|u| \geqq \rho$ et $|z| \leqq \rho'$ y converge uniformément vers une série double de la forme (2). Celle-ci définit un opérateur L soumis à la condition $\mathcal{C}(\rho, \rho')$; et L peut être considéré comme la limite de la suite $\{L_n\}$. On peut encore transmuer un tel résultat à l'aide d'un opérateur convenable.

4. Enfin les propriétés des séries multiples donnent des propriétés du produit de deux opérateurs. Ainsi, lorsque l'opérateur L est soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$ et l'opérateur M à la condition $\mathcal{C}(s, s')$, on a

THÉORÈME. — *Si* $s < r'$, *le produit* ML *est défini par la matrice infinie produit de celle définissant* L *par celle définissant* M.

Le produit ML applique l'espace des fonctions holomorphes dans $|z| \leqq r$ sur un espace de fonctions holomorphes dans $|z| < s'$.

On peut aussi se servir du fait que le transmué du produit ML par un opérateur convenable A est le produit des transmués de L et M par A. On est également conduit dans le cas où $r < r'$ à l'étude des puissances de L et des séries entières en L.

Notons pour terminer que plusieurs résultats qui viennent d'être établis peuvent être étendus aux opérateurs qui font correspondre une fonction analytique de p variables à une fonction analytique de n variables.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
(1) R. P. BOAS, *Duke Math. J.*, 11, 1944, p. 507
(2) H. MASCART, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3307.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Les champs des vecteurs géodésiques sur les espaces symétriques*. Note (*) de MM. **Kentaro Yano** et **Tadashi Nagano**, présentée par M. Joseph Pérès.

Détermination, au moyen des fonctions sphériques, des espaces symétriques compacts qui admettent des champs géodésiques proprement dits.

1. Un champ des vecteurs v sur un espace riemannien M est dit *géodésique* (*proprement dit*) si v satisfait à l'équation

$$g^{ji}\nabla_j\nabla_i v^h + K_i^h v^i = 0 \qquad (K_{ji}, \text{ le tenseur de Ricci})$$

(et v n'est pas un champ de Killing). Dans [1] nous avons démontré le :

Théorème 1. — *Si* M *est compact et d'Einstein, un tel* v *est caractérisé comme la somme d'un champ de Killing et du gradient d'une fonction* f *assujettie à la condition*

$$\Delta f = g^{ji}\nabla_j\nabla_i f = cf, \qquad c = -\frac{2K}{\dim M},$$

où K *est la courbure scalaire.*

On note que, suivant la décomposition de de Rham [au sens de [2]] de M, un champ géodésique est décomposé en somme des champs géodésiques v_α tangents aux espaces facteurs M_α sur lesquels v_α sont aussi géodésiques.

2. Théorème 2. — *Soit* M *un espace symétrique compact connexe et irréductible.* M *admet alors un champ géodésique proprement dit si et seulement si* M *est ou bien un espace kæhlérien ou bien la variété du groupe simple exceptionnel* G_2.

Dans ce qui suit, nous donnerons une esquisse de la démonstration de ce théorème, dont les détails apparaîtront ailleurs. Soit G le groupe maximal connexe d'isométries de M. G est semi-simple. Une métrique riemannienne sur G est donnée par la forme de Killing de G. Soit H le sous-groupe d'isotropie de G en un point. Accordons-nous que la projection canonique p de G sur M est isométrique quand p est restreinte sur des géodésiques passant par l'élément neutre de G et normales à H. Alors on a $K_{ji} = g_{ji}/2$, donc $c = -1$. L'espace vectoriel $V = \{f \mid \Delta f = -f\}$ est invariant par G, si chaque élément α de G opère sur V comme la transformation $\rho(\alpha)f = f\circ\alpha^{-1}$. ρ est une représentation de G, qui est contenue dans la représentation induite de la représentation triviale de H; c'est-à-dire il existe un vecteur non nul invariant par $\rho(H)$. Un sous-espace irréductible de V sera noté aussi par V. On voit facilement que Δ, opérant sur V, s'identifie avec l'opérateur de Casimir $C(\rho)$ de ρ, confondue avec la représentation de l'algèbre de Lie.

LEMME. — *Pour que l'opérateur de Casimir* $C(\lambda)$ *d'une représentation irréductible* λ *d'un groupe compact simple (semi-simple) soit l'identité, il faut et il suffit que* λ *soit la représentation adjointe.*

En effet, on peut aisément vérifier qu'il suffit. Les auteurs ont pu démontrer que la condition est aussi nécessaire, en examinant les valeurs propres r de $C(\lambda)$ des représentations λ de tous les groupes compacts simples au moyen de la formule de Freudenthal [3] : $r = (L, L + 2\delta)$, où L est le poids dominant de λ, δ la somme des poids fondamentaux, les parenthèses désignant le produit intérieur.

3. Revenons à la démonstration du théorème 2. *Le cas* I : G est simple. D'après le lemme, ρ est alors la représentation adjointe. D'autre part, ρ est induite de la représentation triviale de H. Il s'ensuit que H est le centralisateur d'un tore dans H. Un théorème de Borel [4] nous affirme que M est donc kæhlérien. *Le cas* II : G n'est pas simple. M est alors un sous-groupe de G, opérant sur lui-même à gauche. La restriction $\rho | M$ a l'opérateur de Casimir $C/2$ dont la valeur propre est $1/2$. De même que dans la démonstration du lemme, l'envisagement de tous les cas spéciaux nous permet de conclure que M est G_2.

4. Le raisonnement ci-dessus peut être renversé, et ainsi peut-on compléter la démonstration du théorème 2. Nous ajoutons qu'on peut déterminer la dimension de V et, par conséquent, démontrer de nouveau pour les espaces symétriques le théorème de Matsushima [5] : un vecteur géodésique ou, ce qui revient au même [6], un vecteur analytique contrevariant, dans un espace compact de Kähler-Einstein s'écrit uniquement comme la somme d'un vecteur de Killing et de la transformée par la structure complexe d'un autre vecteur de Killing.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) K. YANO et T. NAGANO, à paraître dans *Comm. Math. Helv. Voir* aussi K. YANO, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 194.

(2) K. YANO et T. NAGANO, *Jap. J. Math.*, 29, 1959, p. 173-184.

(3) H. FREUDENTHAL, *Indag. Math.*, 16, 1954, p.369-376 et 486-491.

(4) A. BOREL, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 40, 1954, p. 1147-1151.

(5) Y. MATSUSHIMA, *Nagoya Math. J.*, 11, 1957, p. 145-150. *Voir* aussi A. LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, 1958.

(6) K. YANO, *Nagoya Math. J.*, 12, 1957, p. 147-150.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Évaluation de la plus courte distance d'une matrice carrée au lieu des matrices singulières. Application à l'inversion d'une matrice. Cas de la distance euclidienne.* Note (*) de M. **Jean-Louis Rigal**, présentée par M. Joseph Pérès.

La condition nécessaire et suffisante pour que les matrices ($a \in E_{n^2}$) distantes de la matrice A donnée de moins de ε soient régulières peut s'écrire

$$C_I = \varepsilon \| A^{-1} \| < 1,$$

normes et distances étant prises au sens euclidien de l'espace considéré E_{n^2}.

1. *Notations employées.* — Une matrice A peut être représentée comme matrice de l'espace à n dimensions ou comme vecteur d'un espace à $N = n^2$ dimensions. On écrira respectivement :

$A^{\cdot}$ de terme général a_{ij} ($i = 1, \ldots, n$; $j = 1, \ldots, n$);

A de terme général a_J ($J = 1, \ldots, N$).

$\| A \|$ ou $\| A \|_I$ sera la norme euclidienne

$$\| A \|_I = \sum_J a_J^2 = \sum \sum a_{ij}^2, \tag{1}$$

det (A) le déterminant de $A^{\cdot}$, supposée régulière;

M_{ij} (M_J) le cofacteur de a_{ij} (a_J), et $M^{\cdot}$ (M) la matrice des cofacteurs, rangés dans l'ordre convenable, telle que

$$_T M . A = \sum M_J A_J = \sum \sum M_{ij} A_{ij} = n \det(A) \neq 0 \tag{2}$$

(l'indice inférieur gauche T désignant la transposée). X désignera le scalaire

$$X = {}_T M . M = \sum M_J^2 = \sum \sum m_{ij}^2 = \det^2 A \, \| A^{-1} \|^2. \tag{3}$$

La matrice A est donnée, la matrice a est une matrice « voisine » de A; les notations relatives à A seront celles même de A, en remplaçant les majuscules par des minuscules. Par exemple, la singularité de a se traduira par

$$_T m . a = n \det(a) = 0. \tag{4}$$

2. *Calcul de* $\delta(A)$ = distance minimale (a, A) *pour* a *singulière.* — Il vient de suite le système ($2k$, multiplicateur de Lagrange)

$$a = A - km, \tag{5}$$

$$_T m . a = 0, \tag{6}$$

$$\delta^2(A) = k^2 \sum \sum m_{ij}^2. \tag{7}$$

Si k est supposé petit, on peut écrire le développement suivant

(8) $$a \sim A - kM,$$

(9) $$m \sim M + k\nu$$

(ν, matrice des dérivées des M_{ij} par rapport à k), et l'équation (6) devient

(10) $$n \det A = {}_{T}M.A = k[{}_{T}M.M - {}_{T}A.\nu] = kX[1+(n-1)] = nkX.$$

En effet, d'après la règle de dérivation du déterminant $m_{\alpha\beta}$,

(11) $$\nu_{\alpha\beta} = -\sum_{\gamma}\sum_{\delta} M_{\alpha\gamma,\beta\delta} M_{\gamma\delta} \qquad (\gamma \neq \alpha,\ \delta \neq \beta)$$

en désignant par $M_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ le cofacteur de $M_{\alpha\beta}$ relatif au terme $A_{\gamma\delta}$ (cofacteur d'ordre 2 de la matrice A)

(12) $$-{}_{T}A.\nu = \sum_{\alpha}\sum_{\beta}\sum_{\gamma}\sum_{\delta} A_{\alpha\beta} M_{\alpha\gamma,\beta\delta} M_{\gamma\delta} = \sum_{\gamma}\sum_{\delta}\left(\sum_{\alpha}\sum_{\beta} A_{\alpha\beta} M_{\alpha\gamma,\beta\delta}\right) M_{\gamma\delta}$$
$$= (n-1)\sum_{\gamma}\sum_{\delta} M^2_{\gamma\delta} = (n-1)X.$$

Finalement,

(13) $$k \sim \frac{\det A}{\sum\sum m^2_{ij}};$$

(14) $$\delta^2 \sim \frac{\det^2 A}{\sum\sum m^2_{ij}} = \frac{1}{\|A^{-1}\|^2},$$

(15) $$\delta \sim \frac{1}{\|A^{-1}\|}.$$

3. *Application à la signification d'un système linéaire.* — L'existence nécessaire d'incertitudes sur les données de A, ainsi que d'erreurs d'arrondi, se traduit par le fait que le résultat A^{-1*} de l'algorithme d'inversion appliqué à A est, en fait, l'inverse d'une matrice a inconnue, mais voisine de A (dans l'espace E_N). Wilkinson [1] et Gastinel [2], par exemple, ont donné des majorations des termes de $(a - A)$, selon que les calculs sont effectués en virgule fixe ou en virgule flottante et selon l'algorithme choisi.

Supposons que les incertitudes soient telles qu'on sache seulement que

(16) $$\sum\sum (a_{ij} - A_{ij})^2 = \|a - A\|_1^2 < \varepsilon^2 \qquad (\varepsilon \text{ petit}),$$

c'est-à-dire qu'on ne puisse discerner A des matrices du lieu L_ε ainsi défini.

Si L_ε renferme des matrices singulières, on dira que le problème de l'inversion de A est dénué de signification, puisqu'il existe au moins une matrice singulière indiscernable de A, supposée régulière.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi est

(17) $$C_1 = \varepsilon\delta^{-1} = \varepsilon \|A^{-1}\|_1 < 1$$

(I signifiant qu'il s'agit de la norme euclidienne; dans une publication ultérieure, nous généraliserons pour des normes plus générales).

Nous dirons que C_I est le nombre de signification du problème proposé (il est facile de voir qu'il n'a pas de dimension).

Remarque 1. — On peut poursuivre le développement (8), (9) jusqu'au second ordre en k. On trouve que l'équation en k s'écrit

$$\det A - kX + Yk^2 = 0, \tag{18}$$

Y ne faisant intervenir que la quantité

$$Z = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} M_{\alpha\beta} M_{\gamma\delta} M_{\alpha\gamma,\beta\delta} \qquad (\alpha \neq \gamma,\ \beta \neq \delta). \tag{19}$$

En fait, malgré l'extrême simplicité et l'élégance de cette formule, on voit qu'elle est difficilement utilisable en calcul numérique : non seulement un développement au premier ordre suffit pour écrire la formule (17) et énoncer le théorème correspondant, mais encore le calcul effectif de Z, même en supposant calculés les mineurs d'ordre 2, nécessite $2n^2(n-1)^2$ multiplications.

Remarque 2. — Dans le cas ($n = 2$, $N = 4$) on peut résoudre exactement le système (5), (6), (7) qui est alors linéaire. L'équation en k s'écrit exactement

$$(1 + k^2)(A_1A_4 - A_2A_3) - k(A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2) = 0. \tag{20}$$

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) WILKINSON, *Error Analysis of Floating-point Computation* (*Numerische Mathematik*, 2, 1960, p. 319-340).

(2) GASTINEL, *Matrices du second degré et normes générales en Analyse numérique linéaire*, *Thèse* soutenue à Grenoble le 17 décembre 1960 (dactylographiée).

ASTRONOMIE. — *La mesure des étoiles doubles au moyen de la photographie électronique.* Note (*) de MM. **Jean Rösch**, **Gérard Wlérick** et Mlle **Marie-Françoise Dupré** (1), présentée par M. André Danjon.

Nous avons entrepris, à l'Observatoire du Pic du Midi, la mise en œuvre de la caméra électronique de Lallemand (2) dans les domaines où, par réduction du temps de pose de quelques secondes à une petite fraction de seconde, son emploi permet d'escompter une amélioration de la définition de l'image par atténuation de certains effets de l'atmosphère terrestre.

La première application qui nous ait conduit à des résultats nouveaux est la photographie des étoiles doubles serrées. La mesure photographique des étoiles doubles a atteint un haut degré de précision à la suite des travaux de Hertzsprung (3), puis de Strand (4), mais seulement dans le cas des couples assez écartés pour que soient largement séparées les deux taches floues résultant de la superposition, pendant la durée d'exposition, des images successives, altérées et agitées, du couple.

Le raccourcissement de la pose permet de figer les images des étoiles dans l'aspect qu'elles ont et conservent pendant un temps très court. On obtient alors des structures très complexes (5), qui contiennent des détails petits en comparaison de la figure de diffraction théorique. Si les faisceaux lumineux provenant des composantes d'une étoile double sont affectés par l'atmosphère de façon suffisamment semblable, on doit trouver les mêmes détails sur les images de ces composantes; les détails homologues se déduiront l'un de l'autre par une translation dont la grandeur et la direction seront toujours égales à l'écartement et à l'angle de position des composantes, qu'il s'agit précisément de déterminer. D'où, grâce au nombre et à la petitesse de ces détails, un gain notable de précision par rapport aux mesures faites sur des taches à bords très dégradés.

Les deux faisceaux ne peuvent être affectés presque identiquement que s'ils traversent essentiellement les mêmes masses d'air inhomogènes. Pour l'objectif de 60 cm de diamètre que nous utilisons, deux faisceaux cylindriques ont leur dernier point commun à 12 km lorsqu'ils font entre eux un angle de 10″; le volume commun renferme 55 % de la masse d'air contenue dans chacun jusqu'à cette distance, et les différences de marche en chaque point de l'objectif peuvent être assez différentes. Mais si l'écart angulaire n'est plus que 1″, entre 0 et 12 km le volume commun contient 94 % de la masse propre de chaque faisceau et deux rayons passant par un même point à 12 km ne rencontrent plus l'objectif qu'à 6 cm l'un de l'autre. Ainsi l'effet attendu doit être d'autant plus marqué qu'on observe des couples plus rapprochés et plus près du zénith; un point d'observation élevé sera plus favorable.

En fait, l'observation visuelle, avec un objectif de 60 cm de diamètre, de couples écartés d'environ 1″ montre effectivement des altérations homologues des images des deux composantes. La caméra électronique nous a permis de photographier de telles altérations. La planche ci-contre reproduit certaines images caractéristiques.

En raison des irrégularités de forme de ces images, irrégularités dont il s'agit précisément de tirer parti, il est peu indiqué de les mesurer au moyen d'un micromètre à fils. Elles se prêtent bien, par contre, à une mesure par images dédoublées, dans laquelle tous les détails de structure participeront à l'évaluation de la translation par laquelle les images des composantes se déduisent l'une de l'autre. Nous avons utilisé le dispositif déjà employé par l'un de nous ([6]) dans lequel on superpose optiquement une image éclairée en rouge et une image éclairée en vert du même original. On mesure le déplacement qui fait passer de la coïncidence du couple avec lui-même à la coïncidence de la composante A rouge avec la composante B verte; l'œil est sensible aux défauts de coïncidence qui se manifestent par des liserés colorés.

Le tableau ci-dessous donne le résultat des mesures faites jusqu'ici, comparées aux données que M. P. Muller nous a communiquées :

			Mesures.			Résidus $o - c$.	
Étoile.	m_v (Muller).	Époque.	θ.	ρ.	Ephéméride.	Δθ.	Δρ.
ADS 755 = Σ 73........	6,20-6,80	1960,73	192°,3	0″,65	Muller, 1956	−7°,2	− 0″,03
10 157 = ζ *Her*.......	3,10-5,64	1960,57	54,2	1,31	Baize, 1949	−4,7	− 0,15
15 988 = 37 *Peg*.....	5,74-7,10	1960,73	115,1	0,85	Kuiper, 1959	−2,8	− 0,24
17 149 = Σ 3 050.....	6,48-6,70	1960,60	280,2	1,45	Heintz, 1955	+1,7	− 0,04

Les écarts de ADS 755 et 17 149 avec leurs éphémérides sont très faibles, au moins en distance. Les écarts sont plus importants pour ADS 10 157 et 15 988 mais pour ces couples il y a de nettes indications que les éphémérides ne sont pas très précises et donnent des valeurs trop fortes de la distance.

Hertzsprung et Strand ([3]), ([4]) ont indiqué trois causes d'erreur essentielles dans la mesure des étoiles doubles par photographie classique : effet Eberhard, dispersion atmosphérique, différence de magnitude entre composantes.

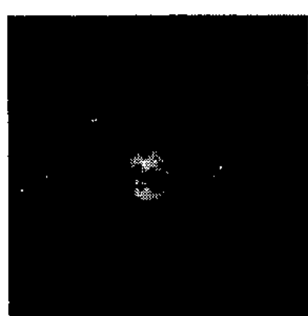
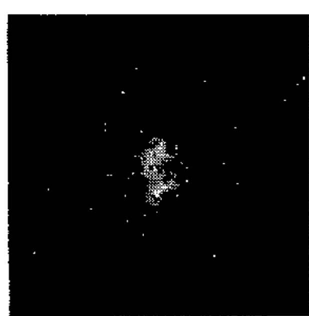
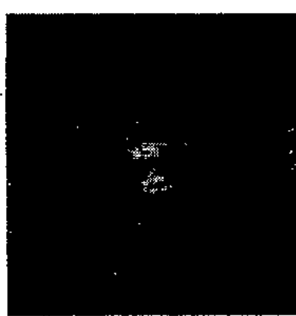
L'étude de l'effet Eberhard des émulsions nucléaires est en cours. Nous pensons nous en affranchir dans certaines conditions. La dispersion atmosphérique conduit à travailler à peu de distance du zénith et dans un domaine spectral étroit : pour 25° et quelques centaines d'angströms, les images s'étalent sur 0″,05 et la variation de *longueur d'onde effective* avec le type spectral devient négligeable.

Reste l'effet de la différence de magnitude entre les composantes. En photographie classique, il existe un seuil de sensibilité et les parties les moins éclairées de l'image, irrégulièrement distribuées, n'ont aucun effet

Echelle : 4 mm pour 1"

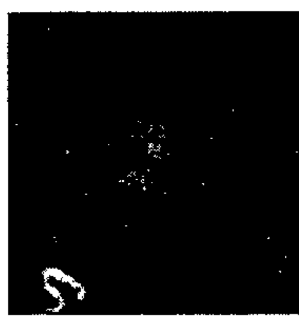
Σ 73 (6.2 - 6.8 , 0"68), Plaques G5, Pose:

1/8 s — 1/8 s — 1/16 s

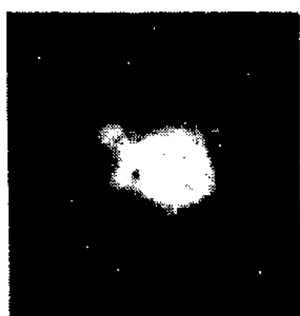




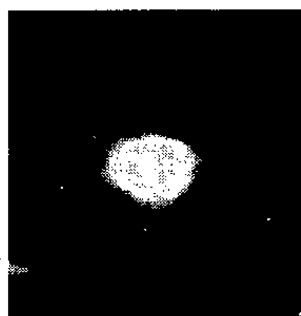
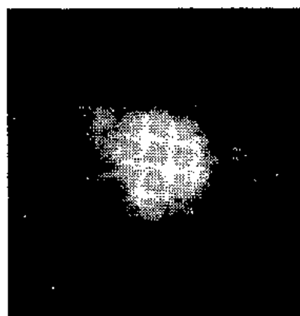
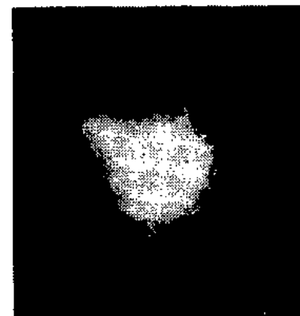
Σ 367 (8.0 - 8.0, 0"77)

Plaque C2, Pose 1/2 s

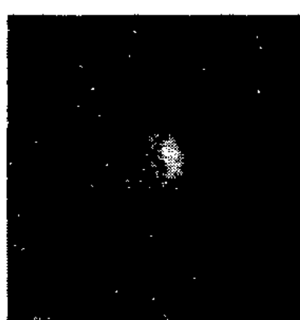
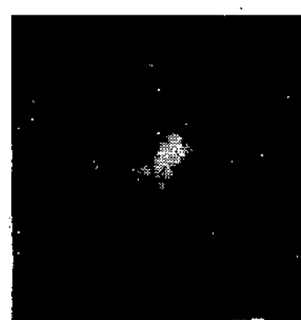
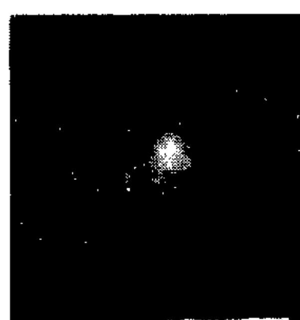
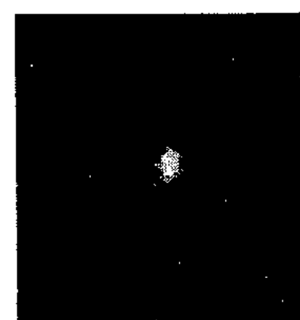



ζ Herculis (3.10 - 5.64, 1"46), Plaque C2, Pose 1/5 s

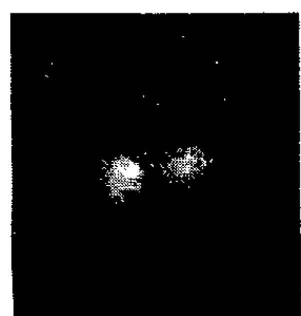
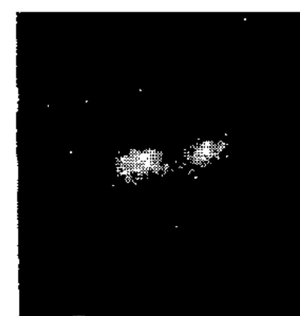
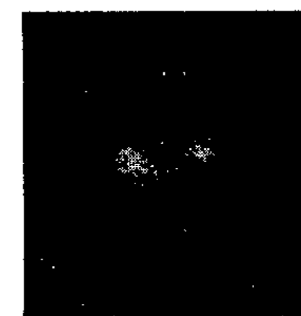
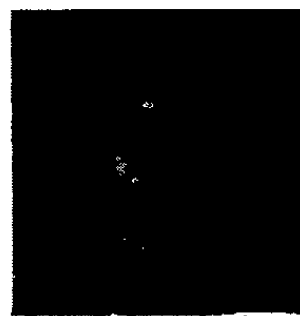
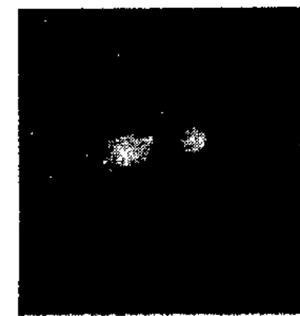


37 Pegasi (5.74 - 7.10, 1"09),Plaque C2, Pose 1/8 s

Σ 3050 (6.42 - 6.70, 1"49), Plaque C2, Pose 2/3 s

photographique pour la composante faible, alors qu'elles jouent pour la composante brillante. Hertzsprung a tourné la difficulté par l'emploi de grilles objectives grâce auxquelles on remplace, dans la mesure, l'image centrale de la composante brillante par le point milieu entre deux images latérales affaiblies. En lumière monochromatique, les images latérales subissent les mêmes altérations que l'image centrale. Mais alors, même dans les limites spectrales indiquées plus haut, ces images du premier ordre présentent une dispersion plus importante que la dispersion atmosphérique. Par contre, la photographie électronique ne présente pas le seuil et chacun des détails les plus faibles perceptibles sur l'image de la composante B doit se retrouver sur celle de A, pourvu que, sur cette image, ils ne soient pas déjà noyés par la saturation. Nous avons effectivement photographié des altérations homologues pour deux composantes ayant une différence de magnitude supérieure à 2,5.

En conclusion, il apparaît que la photographie électronique des détails de structure des images doit étendre substantiellement vers des couples plus serrés et plus faibles le domaine actuel des mesures photographiques.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) Avec la collaboration technique de MM. R. Despiau, P. Miqueu et P. Philip.

(2) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 305; 235, 1952, p. 503; 241, 1955, p. 360; A. Lallemand, M. Duchesne, G. Wlérick, R. Augarde et M.-F. Dupré, *Ann. Astro.*, 23, 1960, p. 320.

(3) E. Hertzsprung, *Publ. Astrophys. Observ. Potsdam*, 24, 1920, p. 2.

(4) K. Aa Strand, *Ann. Sterr. Leiden*, 18, 1957, p. 2.

(5) J. Rösch, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 39 S.

(6) J. Rösch, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 422; *Symposium on Photoelectronic Image Devices*, London, 1958, p. 113 (Academic Press, New-York).

(*Observatoire du Pic du Midi* et *Observatoire de Paris*.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur une éruption remarquable au voisinage du bord solaire, le 1er juin* 1960. Note (*) de M. **David Belorizky**, transmise par M. André Danjon.

1. Nous avons remarqué le 1er juin 1960 à 8 h 35 m (T.U.), en observant visuellement la région H_α du spectre solaire, au voisinage d'un groupe de quatre petites taches à 2',5 du bord du Soleil, une très grande déformation de cette raie. Quelques minutes après, la raie H_α présentait des foyers de très forte *émission*. Le ciel était nuageux, néanmoins nous avons réussi à obtenir cinq spectres à travers les nuages. Les spectres s'étendent de 3 820 à 4120 Å avec une dispersion de 1,80 Å/mm. Le premier spectre a été pris à 8 h 45 m et le dernier à 10 h 45 m. Les nuages nous ont empêché de continuer, mais déjà à ce moment l'éruption touchait à sa fin.

En dehors de raies d'émission de l'hydrogène et du calcium ionisé (H et K) très fortes nous avons identifié *en émission* 26 raies de Fe I, 5 raies de Mg I, 2 de Ca I, 2 de Si I, 1 de Ti I, 2 de Al I, 5 de Mn I, 2 de Si II, 3 de Ti II et 1 raie de Sr II.

Nous avons marqué les raies d'émission les plus intenses sur le spectre 2 de la figure de cette Note. Ce spectre a été pris à 8 h 50 m. Nous ne donnons ici que la partie s'étendant de 3 880 à 3 980 Å.

On voit sur ce spectre que la raie K, au centre de l'éruption, a des ailes, s'étendant à 1,25 Å vers le rouge et à 0,90 Å vers le violet. Les raies H_ζ, H_ε, H_8 ont des ailes notables et l'aile violette de la raie H_ε recouvre l'aile rouge de la raie H. La raie H_ε a son aile rouge qui s'étend au moins à 3,6 Å, ce qui est équivalent à 270 km/s.

Dans le spectre 1 de la présente Note (ce spectre a été pris à 8 h 45 m, c'est-à-dire 10 m après que nous ayons constaté la perturbation de la raie H_α) on voit les absorptions déplacées (flare-surges) dans les raies H et K. Les flare-surges s'étendent jusqu'à 3,7 Å vers le violet, ce qui nous donne 280 km/s de vitesse radiale maximale pour les raies H et K. On remarquera que *la vitesse radiale des flare-surges en valeur absolue est la même que celle de l'aile rouge de* H_ε.

Le troisième spectre de cette Note, pris à 9 h 05 m, présente encore les raies métalliques, les raies de l'hydrogène et du Ca^+ en émission, mais les ailes de ces dernières raies ont disparu.

Explications des figures.

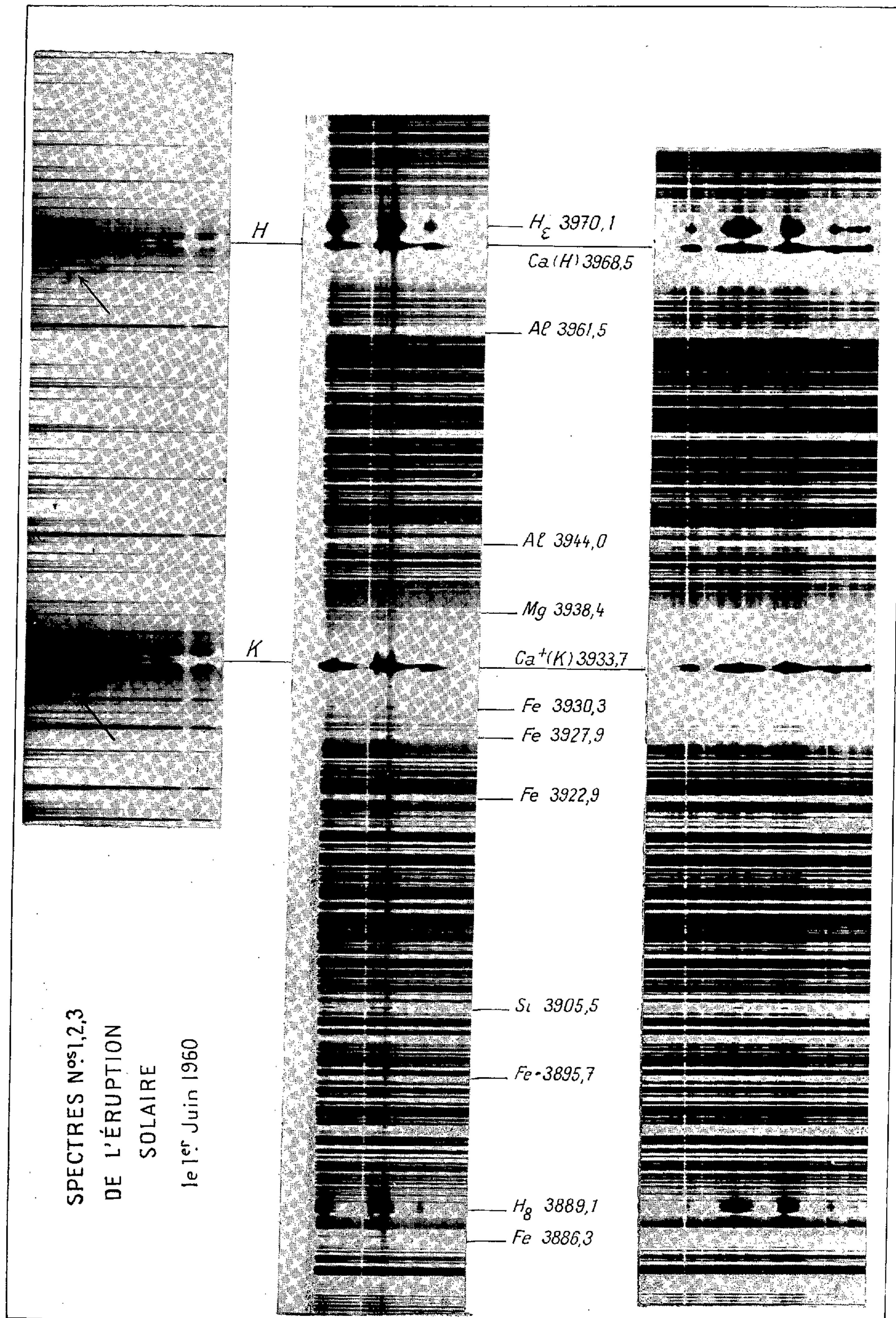
Le spectre 1 est pris à 8 h 45 m. Les flèches indiquent les « flare-surges ».

Le spectre 2 est pris à 8 h 50 m. On a indiqué les longueurs d'onde des raies les plus intenses.

Le spectre 3 est pris à 9 h 5 m.

Nous donnons seulement la région de 3 880-3 980 Å de nos spectres.

Pour mieux faire ressortir les raies d'émission les spectres 2 et 3 sont des négatifs.


H
K
H_ε 3970,1
Ca (H) 3968,5
Al 3961,5
Al 3944,0
Mg 3938,4
Ca+(K) 3933,7
Fe 3930,3
Fe 3927,9
Fe 3922,9
Si 3905,5
Fe 3895,7
H_8 3889,1
Fe 3886,3
SPECTRES Nos 1,2,3
DE L'ÉRUPTION
SOLAIRE
le 1er Juin 1960

Les nuages ont interrompu nos abservations jusqu'à 10 h. Nous avons alors obtenu un spectre qui ne présentait plus que quelques raies métalliques en émission, par exemple Fe I 3 930,31 à peine visible et la raie Si II 3905,83.

Un spectre pris à 10 h 45 m montre encore des traces d'émission dans les raies de l'hydrogène, mais les raies métalliques ont disparu complètement.

2. Nous avons constaté aussi que les centres des raies de l'hydrogène, du calcium en émission, ainsi que les raies d'émission d'autres éléments ne sont pas déplacés par rapport aux raies d'absorption correspondantes de la région voisine non perturbée. On aurait pu expliquer ce phénomène par le fait que l'éruption était voisine du bord du disque solaire. En effet, dans ce cas, le déplacement de la matière, dirigé suivant la normale à la surface du Soleil, n'a pas de composante radiale. Malheureusement, ce phénomène se produit aussi dans les éruptions qui ont lieu au voisinage du centre du disque visible du Soleil ([1]). Donc, la question reste toujours sans réponse.

Signalons encore le spectre continu très intense dans l'éruption et bien visible sur le spectre 2. N'ayant pas à notre disposition de filtre de Lyot, nous ne pûmes pas suivre l'évolution et le comportement de l'éruption en H_α sur le disque solaire. Mais grâce à l'obligeance de l'Observatoire de Meudon, qui nous a procuré le spectrohéliogramme en H_α du disque solaire le 1er juin à 7 h 17 m, c'est-à-dire 1 h 20 m avant l'éruption, nous pûmes localiser son début. On y voit un filament sombre en V dont le sommet est contingent au sommet d'un filament brillant aussi en V, mais dans le sens inverse du filament sombre.

3. Les répercussions sur le magnétisme terrestre ne paraissaient pas devoir être très notables, car l'éruption s'est produite presque au bord du Soleil. Néanmoins, la Direction des Services Radioélectriques qui nous a communiqué ses observations, a enregistré à 8 h 40 m le 1er juin « *une perturbation ionosphérique à début brusque* (P.I.D.B.) *très violente avec disparition totale de tous les correspondants sur toutes les directions. Retour progressif à partir de* 9 h 45 m ». Ces observations correspondent très exactement à nos observations spectroscopiques de l'éruption.

D'autre part, l'Institut de Physique de Globe nous a envoyé les enregistrements du magnétisme terrestre pour la période du 1er au 8 juin; on y constate un orage « à début progressif » qui a commencé le 4 juin à 2 h 30 m environ. Ce qui nous donne pour la vitesse de propagation des particules provenant de l'éruption, 640 km/s. Remarquons encore que l'orage magnétique a pris fin vers 7 h le 5 juin et, d'après les Services radioélectriques, la propagation des ondes radioélectriques était légèrement perturbée dans l'intervalle de temps correspondant à la durée de cet orage.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

([1]) *Voir* dans *Theoretical Astrophysics* edited by V. A. Ambartzumian, Pergamon Press, 1958, p. 373.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la mesure des chaleurs molaires de quelques sels et métaux fondus.* Note (*) de MM. **Michel Bizouard** et **François Pauty**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Description sommaire d'une méthode de mesure des chaleurs spécifiques des milieux fondus basée sur la vitesse d'échauffement. Valeurs obtenues pour la chaleur molaire de 11 sels et métaux fondus. Comparaison avec celles déterminées par d'autres auteurs.

La méthode mise au point consiste à mesurer la vitesse d'échauffement du sel fondu dont on se propose de déterminer la chaleur massique c.

Le dispositif expérimental est formé essentiellement d'une enceinte parfaitement adiabatique dont l'intérieur est maintenu à la température constante θ et d'un potentiomètre enregistreur de la température θ' du sel fondu en fonction du temps. La différence de température $\Delta\theta = \theta' - \theta$ est prise à l'aide de deux thermocouples BTE-CTE en série; la sensibilité de l'appareillage est meilleure que le centième de degré.

Par l'intermédiaire d'une résistance chauffante de forme convenable plongée dans m grammes de sel fondu, on apporte pendant le temps Δt une quantité de chaleur $(vi\,\Delta t)/J$, vi étant la puissance électrique aux bornes de la résistance.

Dans ces conditions :

$$\frac{vi\,\Delta t}{J} = m\bar{c}\,\Delta\theta + k\,\Delta\theta,$$

en désignant par k la capacité calorifique du creuset et des autres accessoires, fabriqués en verre pyrex, qui entrent en contact avec le sel fondu; $\bar{c}$ est la chaleur massique moyenne entre les températures θ' et θ.

Les échauffements $\Delta\theta$ réalisés étant de l'ordre du degré, on peut confondre $\bar{c}$ avec la chaleur massique vraie c_θ correspondant à la température $(\theta + \theta')/2 \simeq \theta$.

Donc

$$(1)\qquad mc_\theta + k_\theta = \frac{vi}{J}\frac{\Delta t}{\Delta\theta} = \frac{vi}{J}\frac{dt}{d\theta} = \frac{vip}{J},$$

en posant $p = dt/d\theta$, p est la pente de la droite d'échauffement.

Pour déterminer k, il suffit d'opérer avec un corps de référence de chaleur massique connue c_0 à la température θ_0;

$$(2)\qquad m_0(c_0)_{\theta_0} + k_{\theta_0} = \frac{v_0 i_0 p_0}{J}, \qquad \text{avec} \quad p_0 = \left(\frac{dt}{d\theta}\right)_0.$$

Pour diverses raisons, l'eau a été choisie comme corps étalon et les mesures de vitesse d'échauffement ont été effectuées à la température

ordinaire θ_0. Ainsi les températures θ_0 et θ sont très différentes et les coefficients k_{θ_0} et k_θ différeront donc notablement.

On pose

$$k_{\theta_0} = m_1 (c_1)_{\theta_0} \quad (3)$$

et à partir de (2) on peut calculer m_1, masse totale de pyrex, de chaleur massique c_1, soumise à l'échauffement. En admettant que cette masse ne dépend que du volume de la substance utilisée, on calcule k_θ, car la loi de variation de c_1 en fonction de la température est fournie par le fabricant du verre pyrex.

La formule (1) donne alors c_θ :

$$c_\theta = \frac{1}{m} \left\{ \frac{vip}{J} - \left[\frac{v_0 i_0 p_0}{J} - m_0 (c_0)_{\theta_0} \right] \frac{(c_1)_\theta}{(c_1)_{\theta_0}} \right\}.$$

Le tableau suivant donne les valeurs moyennes des chaleurs molaires Mc obtenues, en calories par molécule-gramme et par degré :

Sels.	Mc.	Sels.	Mc.
NH_4NO_3	39,7	$ZnCl_2$	22,1
$LiNO_3$	36,5	$PbCl_2$	24,9
$NaNO_3$	35,7	$PbBr_2$	26,3
KNO_3	35,7	CH_3CO_2Na	41,7
$K_2Cr_2O_7$	99,4		

La reproductibilité des mesures expérimentales est meilleure que 5 %.

Nous avons comparé nos valeurs à celles données par la littérature. A titre d'exemple, nous donnons les chaleurs molaires de Na NO_3 et KNO_3 obtenues par Goodwin et Kalmus [1], Bockris [2] et Sokolov et Shmidt [3] :

	(1).	(2).	(3).
$NaNO_3$	37,2	36,5	33,7
KNO_3	29,5	33,7	33,3

Ces valeurs peuvent différer entre elles de 10 % environ; les nôtres leur sont comparables puisque nous avons trouvé pour ces deux sels 35,7. Mais l'avantage principal de notre méthode est sa facilité et sa rapidité de mise en œuvre.

Cette méthode s'applique également à la mesure des chaleurs atomiques de métaux fondus. Nous donnons celles ainsi déterminées pour le plomb et le zinc : plomb, $c = 6{,}93$; zinc, $c = 7{,}81$.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) H. M. GOODWIN et H. T. KALMUS, *Phys. Rev.*, 28, 1909, p. 1.

(2) J. O. M. BOCKRIS et N. E. RICHARDS, *Proc. Roy. Soc.*, Ser. AGB, 241, n° 1224, 1957, p. 44-66.

(3) V. A. SOKOLOV et N. E. SHMIDT, *Izvest. Sekt. fiz.-khim. Anal, S. S. S. R.*, 26, 1955, p. 123-131.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

MAGNÉTISME. — *Sur l'effet Hall, dû à l'aimantation, des couches minces de nickel.* Note (*) de MM. **Guy Goureaux** et **Antoine Colombani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une série de publications récentes, nous avons présenté les résultats concernant l'étude de l'effet Hall des couches minces de nickel (1), (2). On sait que cet effet est attribué à la force de Lorentz, qui est proportionnelle à l'induction magnétique, et qui agit sur les électrons de conduction : son expression comporte donc deux termes, l'un fonction du champ appliqué, l'autre fonction de l'aimantation « moyenne » dans le matériau. L'effet Hall dû à l'aimantation est décrit par la quantité $(R_1 - 4\pi\delta R_0)$ dans laquelle R_1 est la constante de Hall « extraordinaire », R_0 la « constante ordinaire », δ le « paramètre de champ ».

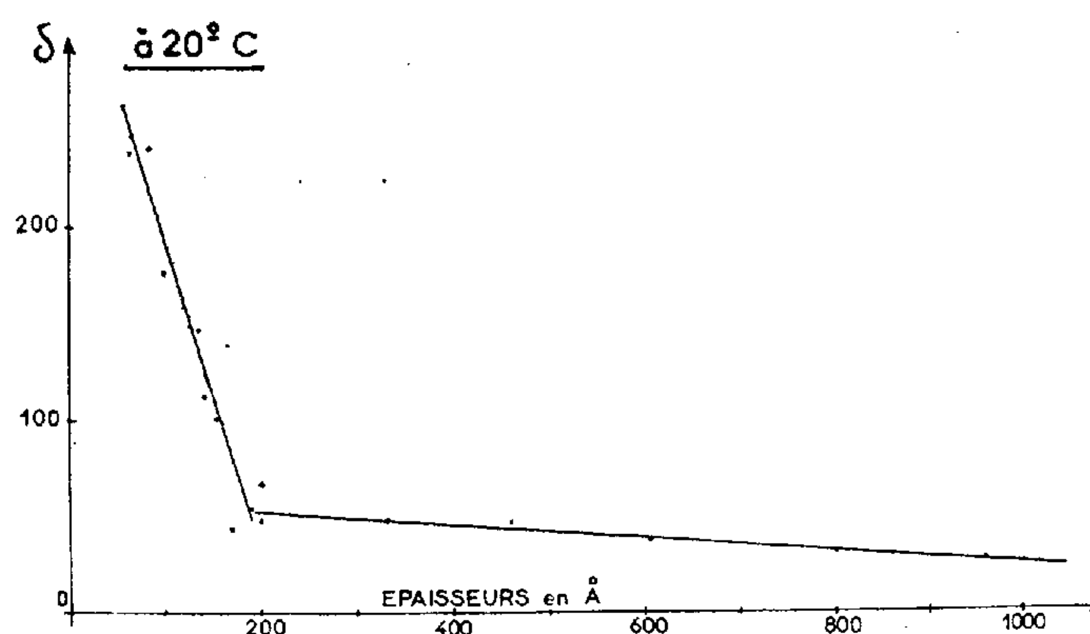


Fig. 1.

Dans des travaux se rapportant aux propriétés des métaux ferromagnétiques massifs, plusieurs auteurs (3) ont tenté, sans résultat, d'expliquer la valeur élevée de $\delta = R_1/4\pi R_0$ et son comportement « anormal » en fonction de la température. Nous avons complété nos connaissances à ce sujet en étudiant expérimentalement, sur les lames minces, la variation de δ avec l'épaisseur des dépôts (*fig.* 1) et en fonction de la température (*fig.* 2).

— La courbe $\delta = f(e)$ montre qu'il est nécessaire de considérer deux domaines d'épaisseurs (de part et d'autre de $e = 180$ Å) dans l'étude des couches minces de nickel. Dans chacune de ces deux régions, δ dépend linéairement de e. Le brusque accroissement de δ pour $e < 180$ Å correspond à celui de R_1 dans le même domaine d'épaisseurs; ceci est à rapprocher du fait que ces épaisseurs sont inférieures au libre parcours moyen des électrons dans le nickel qui est de l'ordre de 180 Å environ (2) à la température ambiante.

— Sur la figure 2 nous avons représenté $\delta = f(t)$ pour l'épaisseur 1 350 Å, elle donne l'allure générale des phénomènes observés pour toutes les épaisseurs supérieures à 180 Å. Comme pour le nickel usuel, δ croît avec la

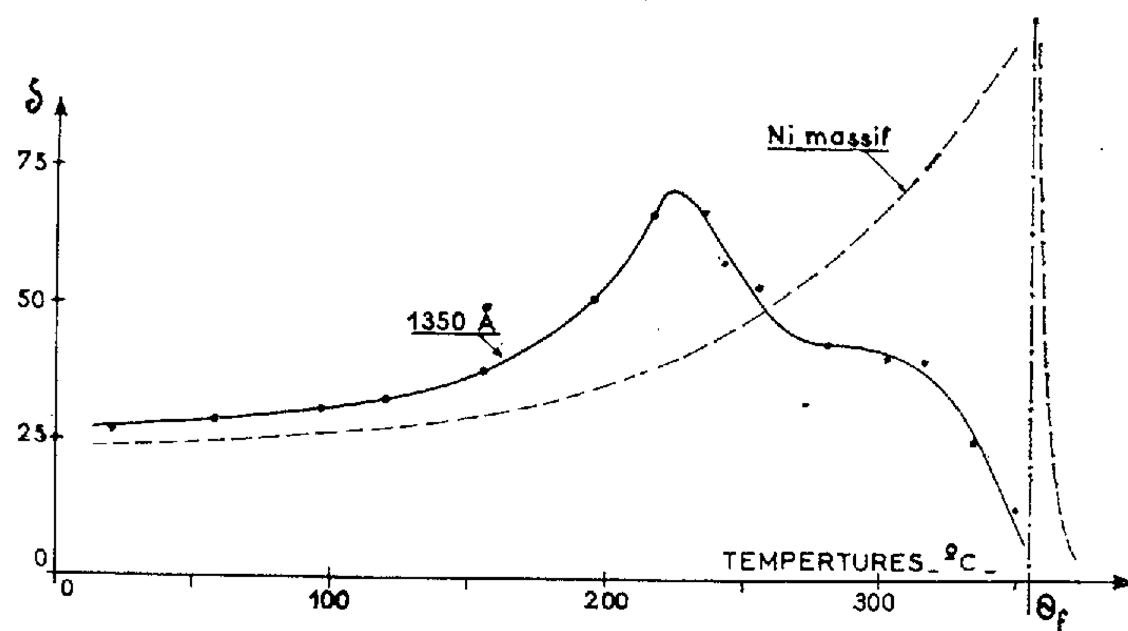


Fig. 2.

température dès l'ambiante, mais plus rapidement. Si pour le métal massif le « paramètre de champ » croît de façon monotone jusqu'au voisinage de la température de Curie ferromagnétique, pour les lames minces il passe par un maximum bien avant d'atteindre ce point.

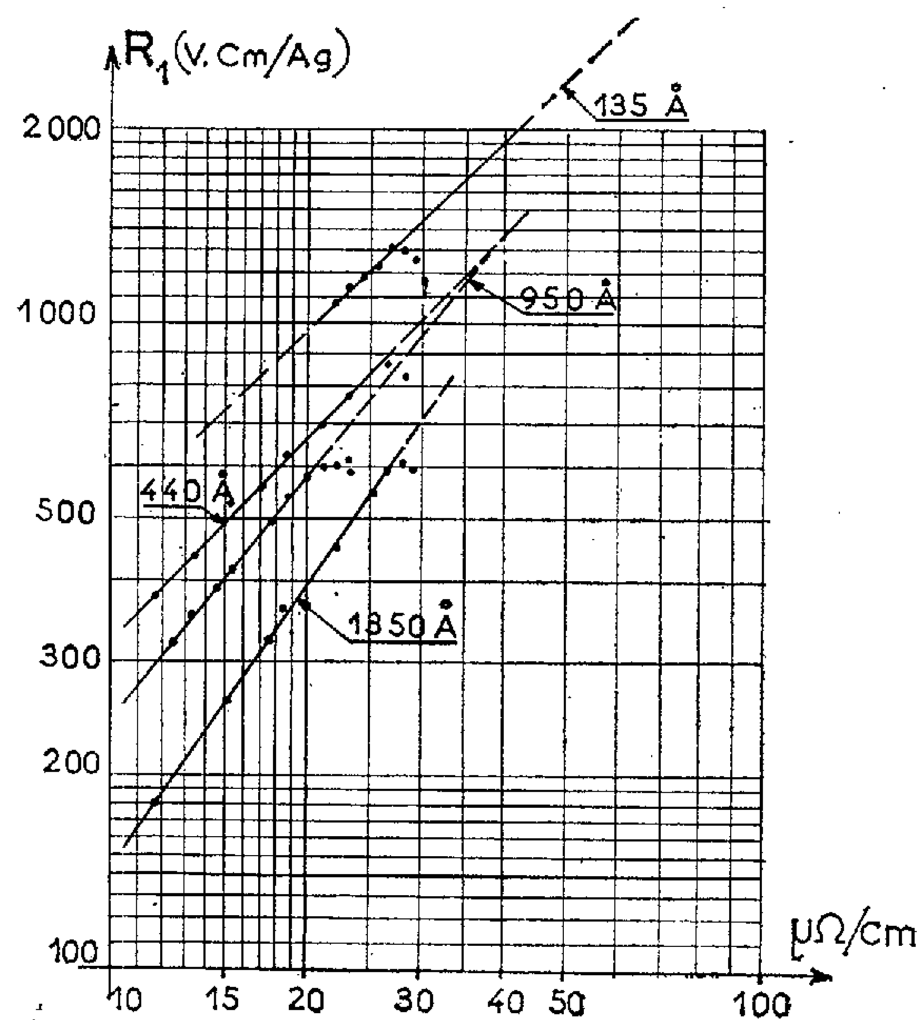


Fig. 3.

Une autre caractéristique importante de l'effet Hall extraordinaire est son étroite dépendance de la résistivité. Cette propriété a été étudiée ([4]) à l'état massif en partant de considérations théoriques et expérimentales assez différentes; les résultats sont concordants : la constante de Hall extraordinaire des ferromagnétiques est liée à la résistivité ρ par une

relation de la forme $R_1 \simeq A\rho^n$ (A = Cte) dans laquelle n est compris entre 1,4 et 2 (suivant le matériau considéré).

A la suite de la mesure de l'effet Hall des dépôts de nickel en fonction de la température nous avons constaté :

— que pour les lames d'épaisseur supérieure à 180 Å, en coordonnées bilogarithmiques, la variation de R_1 en fonction de la résistivité ρ des dépôts est sensiblement linéaire et croissante. Ceci est vrai jusqu'à des températures inférieures d'une vingtaine de degrés à celle du point de Curie. Les pentes de ces droites sont comprises entre 0,8 et 1,4 (*fig.* 3). Quand on approche puis dépasse la température de Curie ferromagnétique la courbe s'infléchit, puis chute brutalement à proximité du point de Curie paramagnétique.

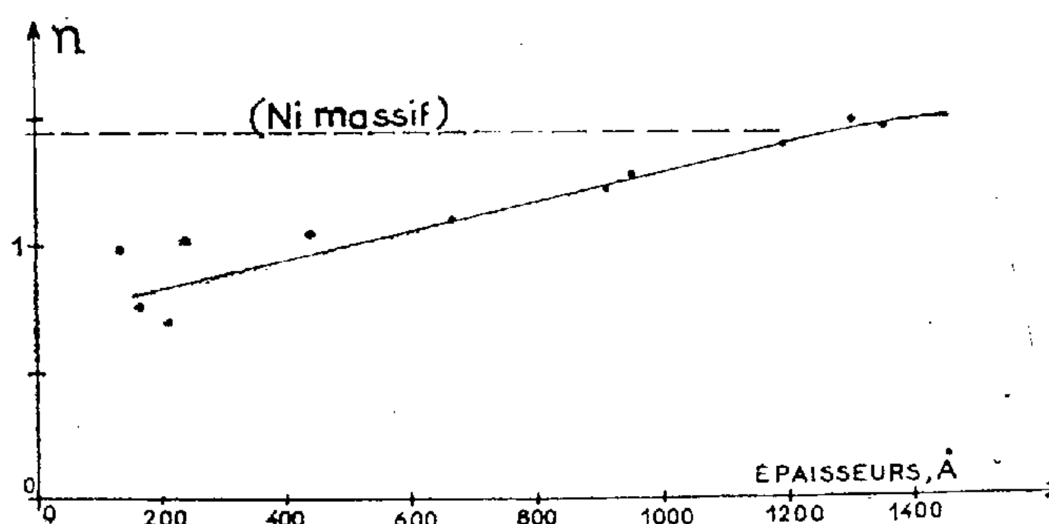


Fig. 4.

Pour les dépôts d'épaisseurs inférieures à 100 Å, la courbe $R_1 = f(\rho)$ décroît uniformément depuis $\rho_{20°}$;

— que les pentes n des droites et les épaisseurs des couches auxquelles elles se rapportent diminuent simultanément (*fig.* 4). La loi reliant n à l'épaisseur est linéaire et tend aux fortes épaisseurs vers la valeur observée pour le nickel usuel (valeur qui est atteinte pour 1 300 Å environ).

Par conséquent, au moins qualitativement, les lois de Karplus, Luttinger et J. Smit paraissent vérifiées. La difficulté demeure cependant quant à la détermination de l'exposant. Il n'est donc pas possible de conclure à la validité des hypothèses qui servent de fondement à ces théories (couplage « spin-orbite » des électrons d, interactions entre électrons et le réseau cristallin).

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) G. Goureaux et A. Colombani, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 189; 249, 1959, p. 381 et 511; *Proceedings of International Conference, Schenectady*, New-York, 9-11 septembre 1959, p. 393.

(2) G. Goureaux, *Thèse*, Caen, 1960.

(3) E. M. Pugh, N. Rostoker et A. Schindler, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 688; G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 304.

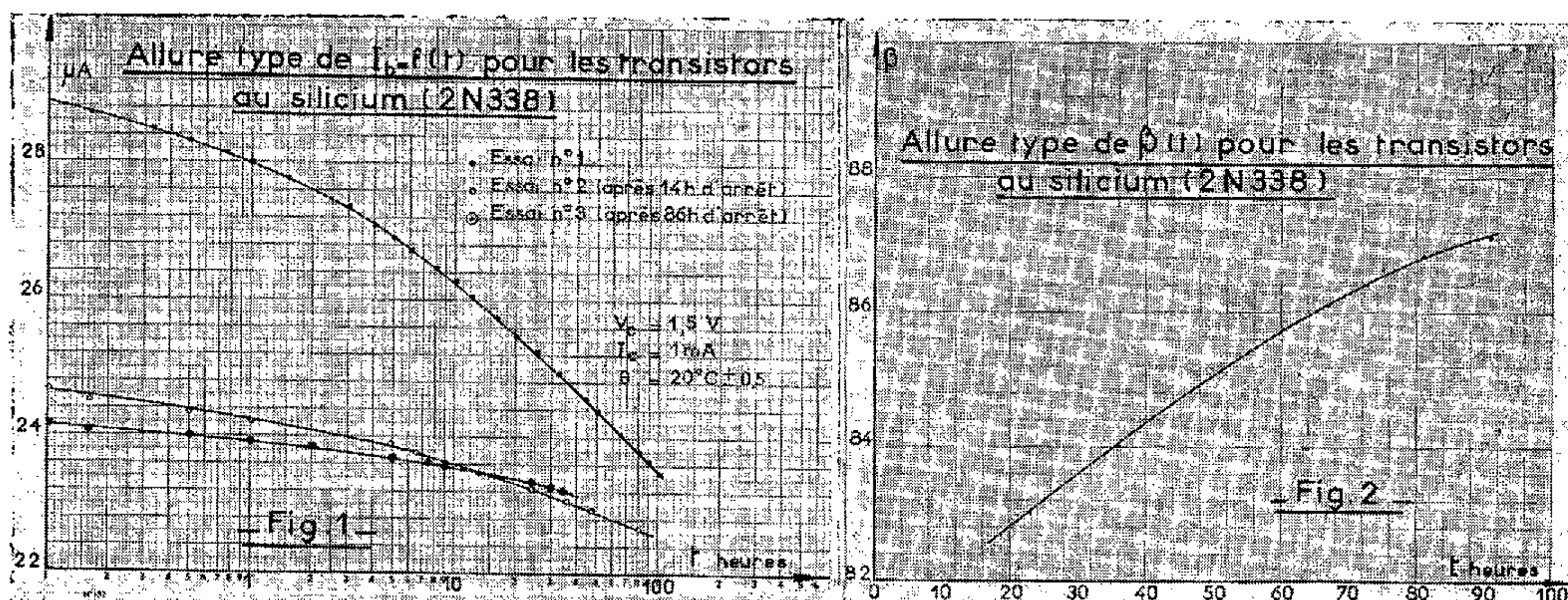
(4) R. Karplus et J. M. Luttinger, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1154; J. M. Luttinger, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 739; J. Smit, *Thèse*, Leiden, 1956; J. P. Jan, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 677; J. P. Jan et J. M. Gijsman, *Physica*, 18, 1952, p. 339; C. Kooi, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 843.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les dérives en fonction du temps de fonctionnement et de la température des transistors au silicium.* Note (*) de MM. **Georges Giralt** et **Jean-Claude Polisset**, transmise par M. Charles Camichel.

Dans une précédente Note [1], les auteurs ont précisé la nature et les valeurs des dérives en fonction de la température qui apparaissent dans divers types de transistors à jonction, au germanium, montés en amplificateur de courant continu à montage émetteur commun. La présente Note complète, pour les transistors au silicium, les résultats très généraux obtenus pour les transistors au germanium.

Soient V_C la différence de potentiel collecteur-émetteur, V_{BE} la différence de potentiel base-émetteur, I_C le courant collecteur, I_B le courant base, I_σ le courant de saturation de la diode collecteur-base, $\beta = \partial I_C/\partial I_B$ le gain dynamique en courant base-collecteur, β_S le gain statique en courant base-collecteur, θ la température en degrés centigrades et t le temps de fonctionnement.

Pour les transistors au germanium que nous avions précédemment étudiés, la dérive en fonction du temps présentait, au bout d'une durée de

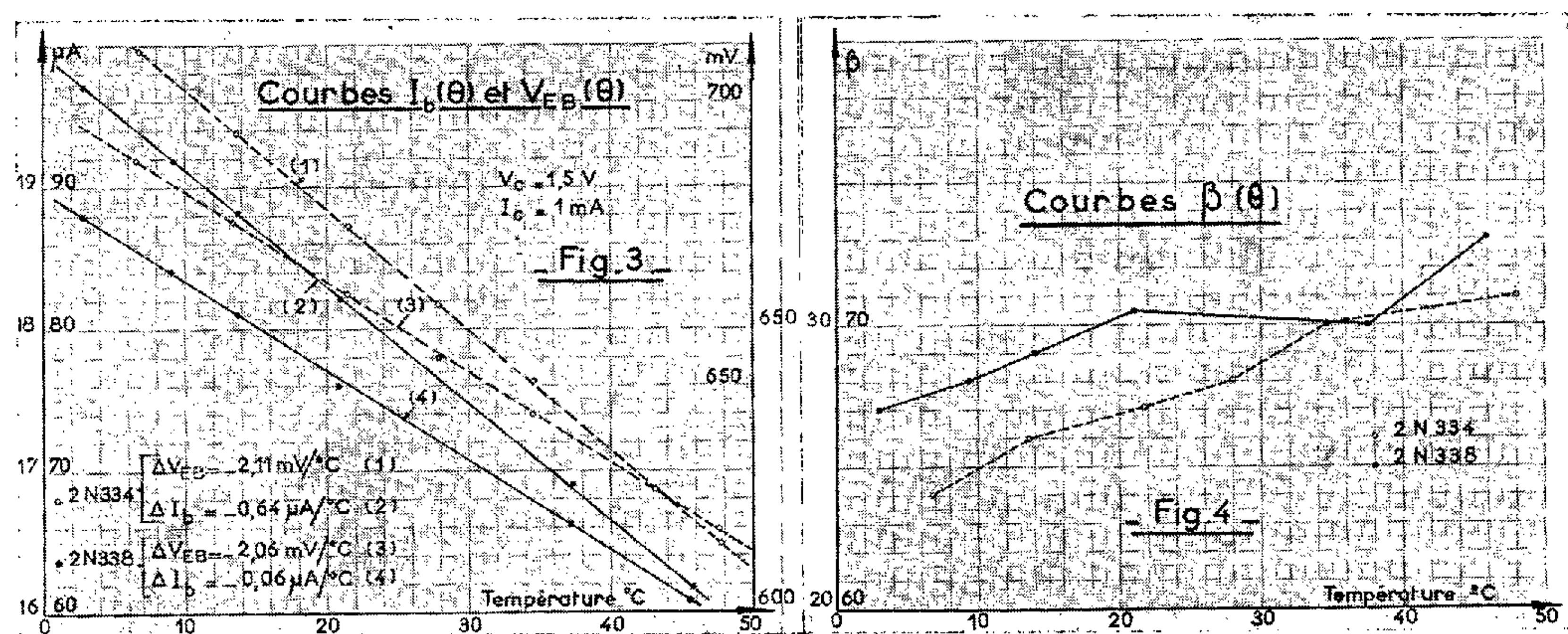


fonctionnement relativement faible, une amplitude résiduelle pratiquement négligeable devant celle d'origine thermique. C'est loin d'être le cas pour les transistors au silicium dont les dérives $(\partial I_B/\partial t)_{V_C, I_C, \theta}$=Ctes et $(\partial \beta/\partial t)_{V_C, I_C, \theta}$=Ctes présentent de grandes amplitudes et se poursuivent pendant le fonctionnement sur des espaces de temps considérables (*fig.* 1 et 2). Il s'agit, d'ailleurs, d'une évolution à caractère entièrement réversible puisque, après un arrêt suffisamment long (de l'ordre du mois), le transistor revient à son état initial et l'on obtient, à nouveau, les mêmes variations, au cours du temps de fonctionnement, de I_B et β.

Il convient également de souligner que parmi les trois paramètres θ, V_C et I_C, ce dernier nous paraît jouer un rôle essentiel. Nous avons en effet constaté les phénomènes expérimentaux suivants :

Supposons connues les courbes $\beta = f(t)$ et $I_B = g(t)$ pour $I_C = 1$ mA par exemple. Laissons le transistor au repos pendant un temps suffisam-

ment important puis injectons dans l'émetteur pendant une dizaine de minutes un courant de l'ordre de 20 mA. Reprenons alors, dès cette opération effectuée, le tracé des variations de β et de I_B pour le même courant collecteur que précédemment. On constate alors qu'on obtient en quelques minutes seulement, sur les deux courbes les mêmes points de fonctionnement qui avaient été atteints dans le premier tracé au bout d'une centaine d'heures. De plus, la suite des variations de β et de I_B se reproduit d'une manière identique à celle obtenue lors du premier essai.



Quant aux dérives en fonction de la température, leur détermination a été effectuée entre 0 et 50° C et, pour tenir compte de ce qui vient d'être exposé, toutes les précautions ont été prises pour que les résidus de dérive en fonction du temps restent négligeables pendant la durée des mesures.

Dans cette gamme de température, les variations de I_{σ} peuvent être considérées comme négligeables (quelques nanoampères); par contre, les dérives $\beta(\theta)$, $I_B(\theta)$ et $V_{BE}(\theta)$ sont tout à fait comparables à celles qui se produisent avec des transistors au germanium (*fig.* 3 et 4).

On a, dans tous les cas, $\partial V_{BE}/\partial\theta = \text{Cte}$ et également, ce qui est remarquable : $\partial I_B/\partial\theta = \text{Cte}$.

Conditions de l'étude.	Transistors étudiés.	β à 20°C	$\frac{\partial V_{BE}}{\partial\theta}$ (mV/°C).	$\frac{\partial I_B}{\partial\theta}$ (μA/°C).
$I_C = 1$ mA, $V_C = 1,5$ V, $0 \leq \theta \leq 50°$C	2 N 334	27	−2,11	−0,64
		29	−2,18	−0,62
	2 N 338	65	−1,82	−0,11
		66	−1,91	−0,07
		70	−2,06	−0,06
		78	−2,06	−0,05
		80	−1,95	−0,14
		81	−1,94	−0,12
		125	−2,13	−0,16
	25 T 2	30	−2,15	−0,69
		47	−2,10	−0,44

Fig. 5.

Cette dernière dérive est évidemment liée à celle du gain β puisqu'il est possible d'écrire

$$\beta_s(I_{B_0}, \theta) \equiv \frac{1}{I_{B_0}} \int_0^{(I_{B_0})_\theta} \beta(I_B)_\theta \, dI_B$$

et

$$(I_{B_0})_\theta \, \beta_S(I_{B_0}, \theta) = I_{C_0},$$

puisque

$$I_\sigma \cong 0.$$

Elle constitue cependant un renseignement supplémentaire qui peut être considéré comme distinct, la forme très simple de la dérive de I_B pouvant être directement utilisée pour effectuer les compensations thermiques dans les amplificateurs à courant continu.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau de la figure 5; on peut remarquer, en particulier, la faible dispersion de $\partial_\theta V_{BE}$ et les valeurs très élevées que peut prendre $\partial_\theta I_B$.

Nous poursuivons actuellement les études, d'une part en vue de simplifier les mesures des ∂_θ, par des prévisions semi-théoriques par exemple, et d'autre part en vue d'approfondir les phénomènes liés aux ∂_t.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) E. Cassignol, P. Chausson, G. Giralt et J. C. Polisset, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 659.

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, *rue des Écoles, Toulouse.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Dioptrique du premier ordre des lentilles magnétiques cylindriques* minces. Note (*) de MM. **Gérard Bacquet**, **Pierre Gautier** et **André Santouil**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Un modèle de champ très simple (invariable sur une longueur L et nul ailleurs) permet de dégager, dans une étude théorique, les propriétés optiques essentielles des lentilles magnétiques cylindriques minces. L'étude expérimentale de ces lentilles, effectuée sur un banc d'optique électronique, confirme les résultats de la théorie.

Soit yOz le plan de symétrie d'une lentille magnétique cylindrique d'axe Oz. Le champ magnétique est indépendant de y. Nous admettons qu'il est égal à B, indépendant de z, sur une longueur L de Oz, nul ailleurs ([1]): la « lentille » est limitée par deux plans de front π_1 et π_2 distants de L. Si des électrons « paraxiaux » de charge q et de quantité de mouvement mv pénètrent dans ce champ, $K = qB/mv$ caractérise la « puissance » de la lentille. « Hors » de la lentille, $K = 0$; « dans » la lentille $K = \text{Cte}$. Avec ces hypothèses, nous avons démontré ([2]) les résultats suivants :

1° Tous les électrons issus d'un point « objet » P_0, situé dans un plan de front π_0 à la distance a de π_1, vont percer un plan « d'observation » π, à la distance b de π_2, dans une bande à bords rectilignes et parallèles. Cette bande se réduit à une *droite* (caustique), pour les valeurs de b solutions d'une équation du *second degré* : à un point objet P_0 donné correspondent en général *deux* droites caustiques, α et β « conjuguées » de P_0.

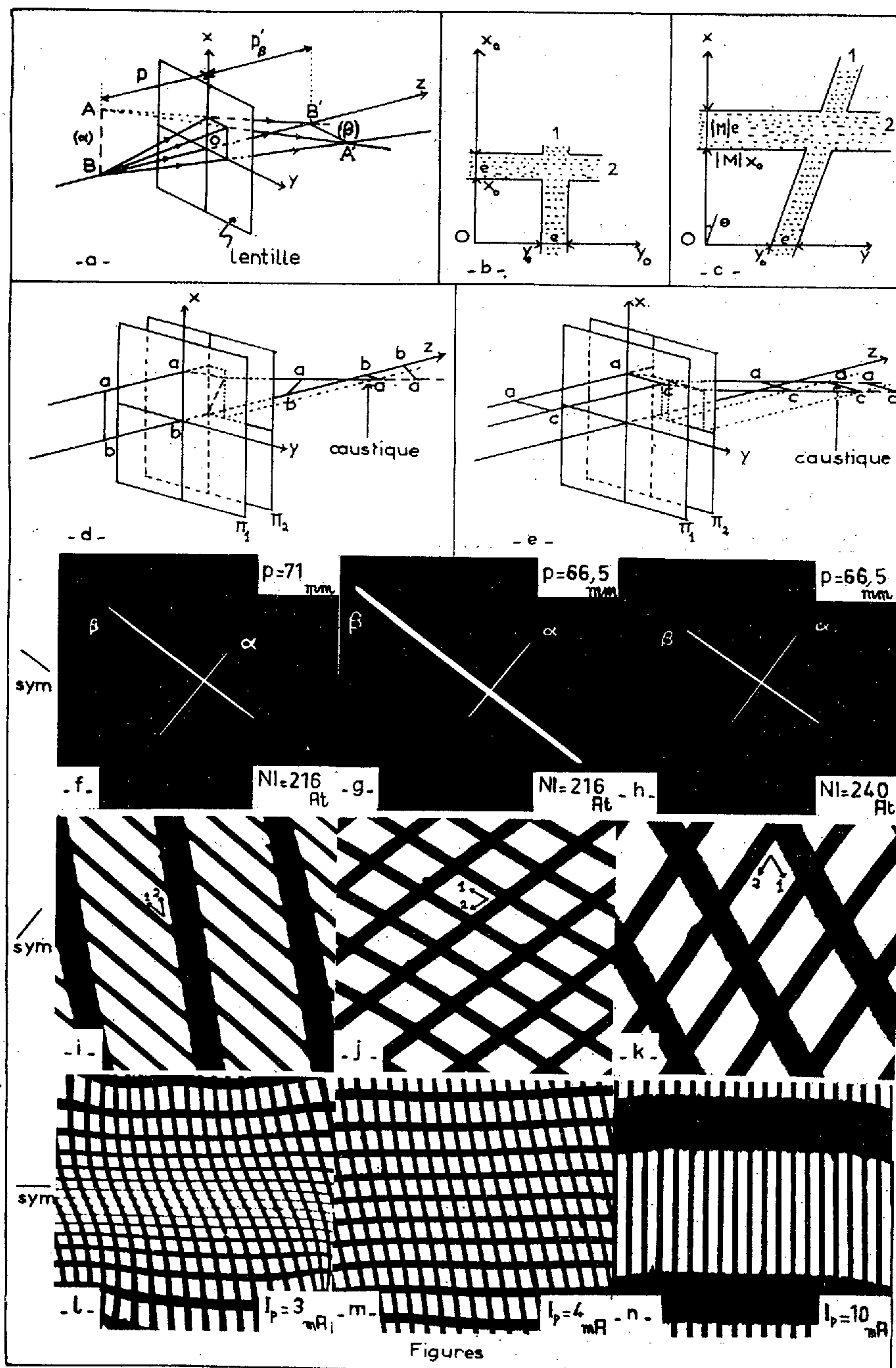
2° On peut définir une longueur f, analogue de la « distance focale » des lentilles de révolution. Pour une lentille « mince » ($KL \ll 1$, $L \ll f$) : $f = 1/K^2L$. Si l'on pose $p = a + (L/2)$, $p' = b + (L/2)$, l'équation de conjugaison point-droites s'écrit

$$(p+p')\left(\frac{1}{p}+\frac{1}{p'}-\frac{1}{f}\right)\cong -\frac{L}{f}. \tag{1}$$

En première approximation ($L/f \to 0$) : $p + p'_\alpha = 0$, $(1/p) + (1/p'_\beta) = 1/f$. α est dans le plan objet; elle est *perpendiculaire* à yOz. β est dans le « plan image » d'une lentille de révolution de même distance focale f; elle est *parallèle* à yOz. Si $p > f > 0$, α est virtuelle, β réelle (*fig. a*).

3° « L'ombre portée » de fils rectilignes 1 et 2, de même épaisseur e, respectivement perpendiculaires et parallèles à yOz (*fig. b*) a l'allure que représente la figure *c*. Pour les plans d'observation contenant les caustiques, toute la figure s'aplatit en une droite. A la traversée de ces plans, θ change de signe. Les figures *d* et *e* montrent comment « tournent » les ombres de deux segments de droite *ab* et *ac*, pour un faisceau incident parallèle. On a dans ce cas (*fig. c*), $|M|.|\operatorname{tg}\theta| = |\sin KL|$.

Les résultats ci-dessus ont été vérifiés à l'aide d'un banc d'optique électronique ([3]) ayant une lentille intermédiaire *sans rotation*. La lentille



Figures

cylindrique a été obtenue en remplaçant le canal des pièces polaires d'un objectif de microscope électronique par une saignée de largeur $D = 3$ mm (entrefer, $S = 2{,}43$ mm). La répartition du champ sur Oz, mesurée à la sonde vibrante [4], concordant exactement avec celle qu'on peut déduire du calcul [5], nous avons choisi les valeurs données par ce calcul, $L = \sqrt{S^2 + D^2}$, $B = \mu_0\, NI/L$, pour l' « adaptation » du modèle théorique

à la lentille réelle ($\mu_0 = 4\pi.10^{-7}$ Wb/A.m; NI, nombre d'ampères-tours). Connaissant la tension d'accélération, on peut calculer mv, par suite K et f pour chaque excitation NI. Un étalonnage préalable de la lentille intermédiaire permet de mesurer les distances « image » p' des plans qu'on photographie.

Nous avons étudié la relation de conjugaison point-droites, pour $p > f$, en mettant les pièces polaires cylindriques dans l'objectif et en utilisant comme « point » objet un trou de diamètre 12 μ. Avec le système optique lentille intermédiaire-projecteur on peut photographier les deux caustiques sur la même plaque (*fig. f, g* et *h*). On constate qu'elles sont bien perpendiculaires. Quand on augmente NI (pour p = Cte), ou p (pour NI = Cte), la longueur de α augmente, celle de β diminue (*fig. a*). Les valeurs de p' mesurées concordent à mieux que 10 % avec celles qu'on peut calculer à partir de (1).

Pour étudier la structure du faisceau par la méthode des ombres portées, nous avons utilisé une grille à mailles carrées, de pas 50 μ, orientée comme sur la figure *b*. *Avec les pièces polaires cylindriques dans l'objectif*, le faisceau incident n'est pas parallèle : il provient d'une image réduite du « cross-over » formée par le condenseur. Sur les figures *i, j* et *k*, les ombres obtenues correspondent à des plans d'observation situés respectivement en deçà de la caustique virtuelle, entre les deux caustiques, et au-delà de la caustique réelle. On notera la rotation respectivement subie par chaque série de traits 1 et 2 au passage par les caustiques α et β. *Avec les pièces polaires cylindriques dans le projecteur*, le faisceau incident peut être considéré comme parallèle. Nous avons obtenu dans ces conditions les ombres des figures *l, m* et *n*. Pour une lentille mince, $|\operatorname{tg}\theta| = 1/K\,|p' - f|$. Ici p' est unique (distance projecteur-écran) : lorsque K augmente, tg θ diminue. Il est intéressant de noter (*fig. n*) que pratiquement $\operatorname{tg}\theta = 0$ à partir d'une excitation modérée ([6]); les ombres des fils sont perpendiculaires : on obtient une anamorphose sans rotation.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) Modèle déjà utilisé pour les lentilles *de révolution* : P. Durandeau et Ch. Fert, *Revue d'Optique*, 36, 1957, p. 207.

(2) La démonstration, simple mais assez longue, sera donnée dans une publication plus détaillée. On reprend, en la précisant sur ce cas particulier, une étude très générale de M. Laudet, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 118-124 et 908-916.

(3) Ch. Fert, *Proc. Int. Conf. on Electron Microscopy*, London, July 1954.

(4) P. Gautier, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 684; *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2294.

(5) P. Gautier et Cl. Latour, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1637.

(6) Avec le projecteur utilisé, l'intensité I = 10 mA correspond à une excitation NI de 300 At environ (N ~ 30 000).

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Dispositif de stabilisation pour moteur d'induction à vitesse variable, fonctionnant à puissance constante.* Note (*) de MM. **Yvon Surchamp** et **Jean Rogier**, transmise par M. Charles Camichel.

Le couplage en cascade d'un moteur asynchrone triphasé et d'une machine à courant continu permet d'obtenir le réglage de la vitesse du groupe ainsi constitué. La charge entraînant un écart de vitesse notable, les auteurs corrigent cette influence au moyen d'un enroulement inducteur série monté sur le moteur à courant continu. Ce dispositif extrêmement simple permet d'obtenir des performances très intéressantes comparables à celles des solutions de régulation classiques.

Dans le système à vitesse variable étudié, le secondaire du moteur asynchrone M alimente, au travers d'un redresseur à semi-conducteurs un moteur à courant continu D. Le fonctionnement normal de ce dispositif correspond à une marche à puissance sensiblement constante dans une gamme étendue de vitesse.

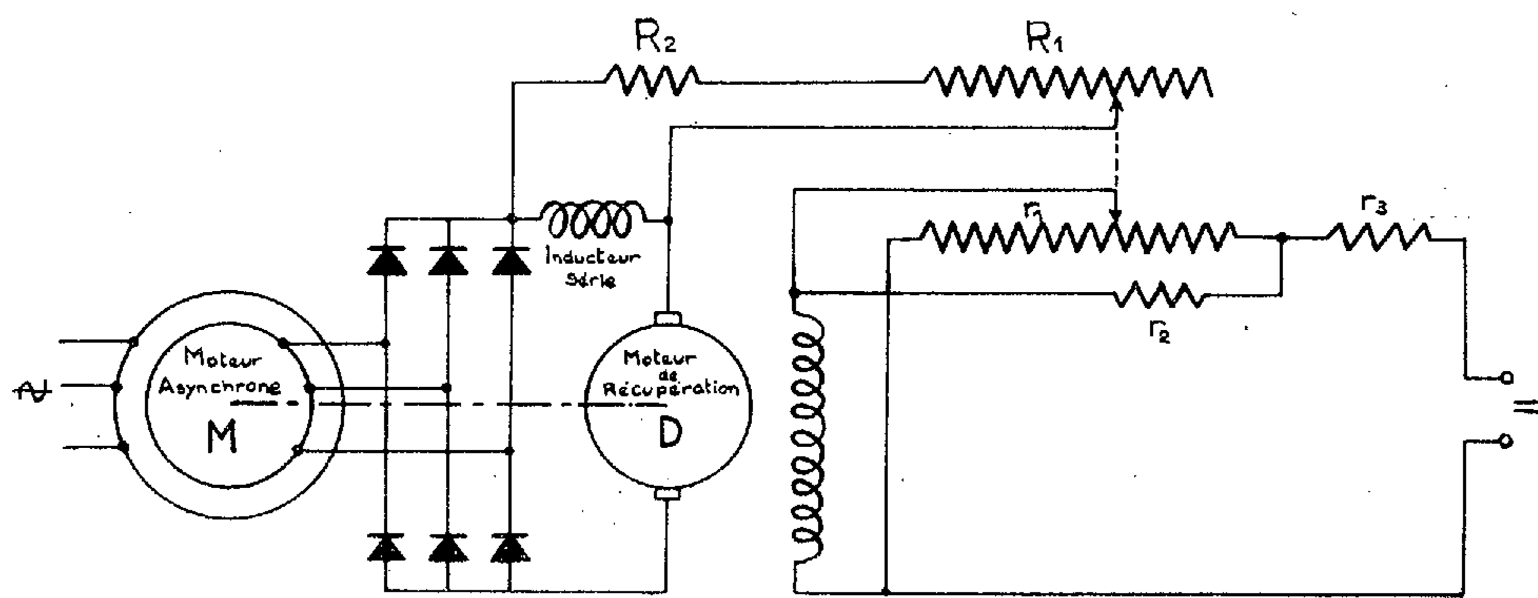


Fig. 1.

Le groupe tournant à la vitesse N, la force électromotrice du moteur à courant continu D peut s'écrire

$$E_D = \lambda N \Phi = KE_0 \frac{N_S - N}{N_S} - \varepsilon - \rho I_C,$$

E_0, tension entre bagues du moteur asynchrone à l'arrêt rotor ouvert;
N_S, vitesse de synchronisme du moteur asynchrone;
ε, fraction de la chute de tension dans le redresseur indépendante du débit;
ρ, résistance équivalente de l'ensemble du circuit de récupération.

L'excitation du moteur à courant continu comporte deux enroulements distincts :

— un enroulement alimenté par une source indépendante traversé par le courant i;

— un enroulement du type série traversé par le courant I_C.

Désignons par α le rapport d'équivalence des courants inducteurs i et induit I_C.

Le flux résultant Φ dans la machine peut être représenté par une relation de la forme

$$\Phi = (i + \alpha I_C)[a(i + \alpha I_C) + b].$$

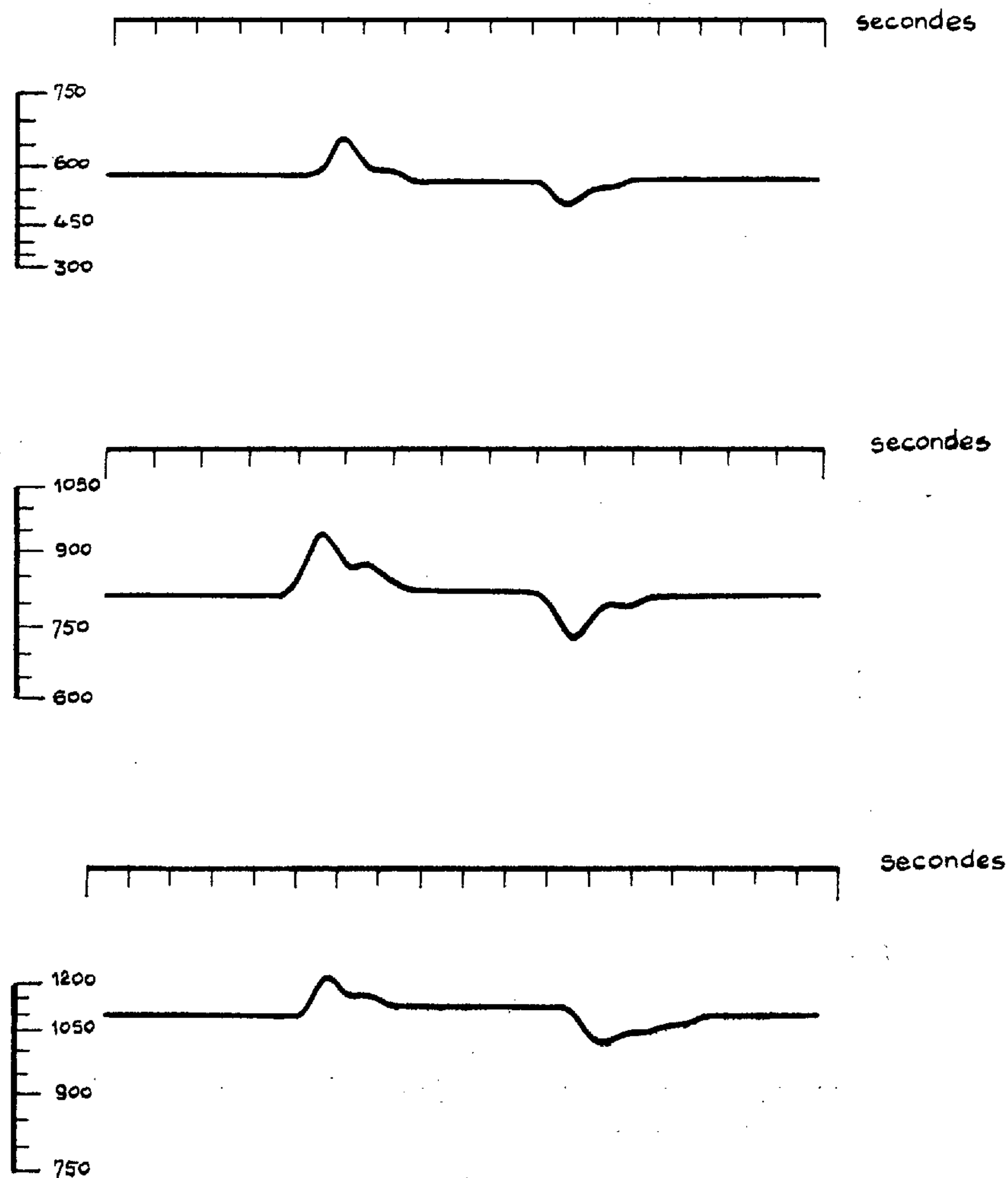


Fig. 2.

On en déduit l'expression de la vitesse du moteur asynchrone, en fonction des courants i et I_C :

$$N = N_S \frac{KE_0 - \varepsilon - \rho I_C}{\lambda N_S (i + \alpha I_C)[a(i + \alpha I_C) + b] + KE_0}.$$

Pour rendre la vitesse du moteur indépendante de la charge, le calcul fait apparaître les deux conditions :

(1) $$a = 0,$$

(2) $$\alpha = -\frac{\rho}{\lambda b N_S} \frac{KE_0 + \lambda b N_S i}{KE_0 - \varepsilon}.$$

La première imposerait que le moteur à courant continu ne soit pas saturé. On peut cependant conserver une bonne approximation si la machine n'est pas trop saturée (a petit devant b). L'expression de la vitesse du moteur asynchrone peut alors se mettre, compte tenu de la relation (2), sous la forme

$$N = -\frac{\rho}{\alpha\lambda b}\,\frac{\lambda b N_S i + KE_0}{\lambda N_S i(ai+b) + KE_0}.$$

La seconde peut être satisfaite en shuntant l'enroulement inducteur série par une résistance variable dont la commande est jumelée avec celle du potentiomètre d'excitation de l'enroulement indépendant. Pour que les lois de variation des deux curseurs coïncident, nous avons recours au montage donné sur la figure 1.

La détermination des valeurs des résistances r_1, r_2, r_3, R_1, R_2, s'obtient en fonction des éléments communs du dispositif, en remarquant que, pour un même déplacement des deux curseurs, on doit obtenir une valeur de i et une valeur de α qui correspondent à la même vitesse N du moteur.

Les essais de ce dispositif font apparaître, entre une marche à vide et une marche à la puissance nominale, de faibles variations de vitesse. Nous donnons dans le tableau ci-dessous la valeur de l'erreur statique dans la gamme de vitesse couverte lors d'un fonctionnement à la puissance utile de 9,6 kW.

N (t/mn)	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$\pm \frac{\Delta N}{N}$ (%)	2,0	1,4	0,9	0,6	0,6	1,1	1,6	1,8

La réponse du dispositif à un échelon de charge de 9,6 kW a été étudiée au tachygraphe enregistreur pour diverses vitesses du moteur.

Nous donnons sur la figure 2 quelques enregistrements correspondant à un délestage et à une mise en charge du groupe.

Nous remarquons :

— que le phénomène transitoire est de courte durée (temps de réponse à 5 % inférieur à 2 s pour un groupe de 9,6 kW);

— que l'amplitude du dépassement est inférieure à 16 % de la vitesse initiale;

— que le système est au voisinage de l'amortissement critique.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Méthode de mesure de l'inductance de fuite totale des transformateurs.* Note (*) de MM. **César Curie** et **Pham Van Vui**, transmise par M. Charles Camichel.

Les méthodes usuelles de mesure de l'inductance de fuite des transformateurs ne s'appliquent pas aux conditions normales de fonctionnement de ces éléments, mais généralement sous induction réduite; la méthode que les auteurs proposent permet la mesure de l'inductance de fuite sous induction nominale, au moyen d'un court-circuit cyclique de courte durée.

La méthode proposée consiste à court-circuiter cycliquement deux phases du secondaire d'un transformateur, alimenté sous sa tension nominale, au moment de la commutation de deux thyratrons, branchés sur ces phases, montés en redresseur contrôlé. Le régime de fonctionnement des thyratrons est du type à conduction continue, l'extinction d'un tube empiète sur l'allumage de l'autre. Cet empiètement est de courte durée et dépend de l'inductance de fuite des enroulements.

Le schéma du dispositif est représenté sur la figure 1.

Lorsque le tube (2) s'amorce, il désamorce le tube (1) dont l'espace cathode-anode devient un simple condensateur à travers lequel passe un courant oscillatoire de court-circuit, qui se referme par la phase du tube (2).

Nous avons ainsi un circuit amorti que nous pouvons représenter par l'équation

$$u = 2\lambda \frac{d^2q}{dt^2} + 2r\frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = 0, \tag{1}$$

u, tension entre phases du secondaire;
λ, inductance de fuite totale d'un enroulement reportée au secondaire;
r, résistance totale reportée au secondaire par phase :

$$\lambda = l_2 + l_1\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2, \tag{2}$$

$$r = r_2 + r_1\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2.$$

Posons

$$2\lambda = N, \qquad 2r = R.$$

Avant d'atteindre le régime permanent du redresseur, nous observons un régime transitoire amorti, donc

$$Np^2 + Rp + \frac{1}{C} = 0, \tag{4}$$

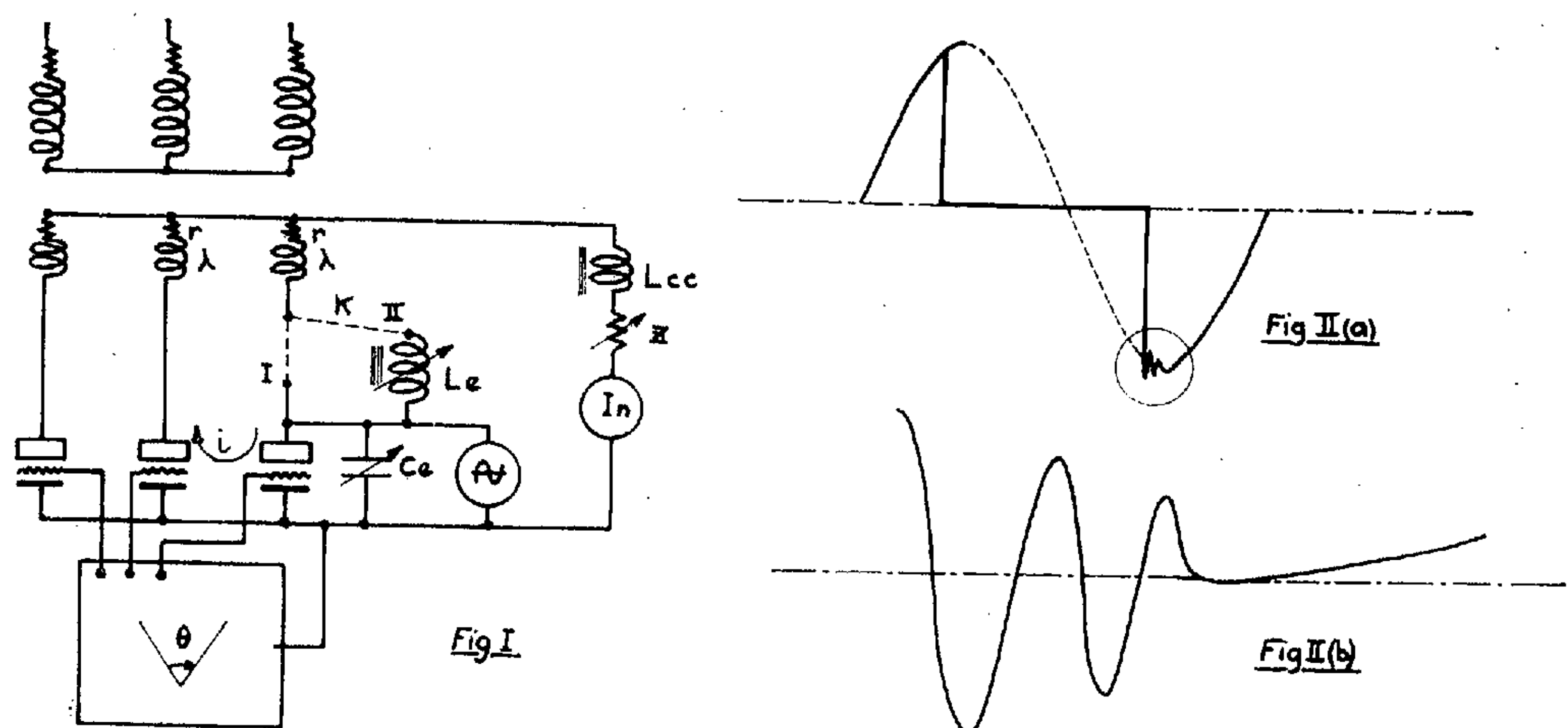
$$T = 2\pi\sqrt{NC}\left(1 + \frac{R^2C}{8N}\right), \tag{5}$$

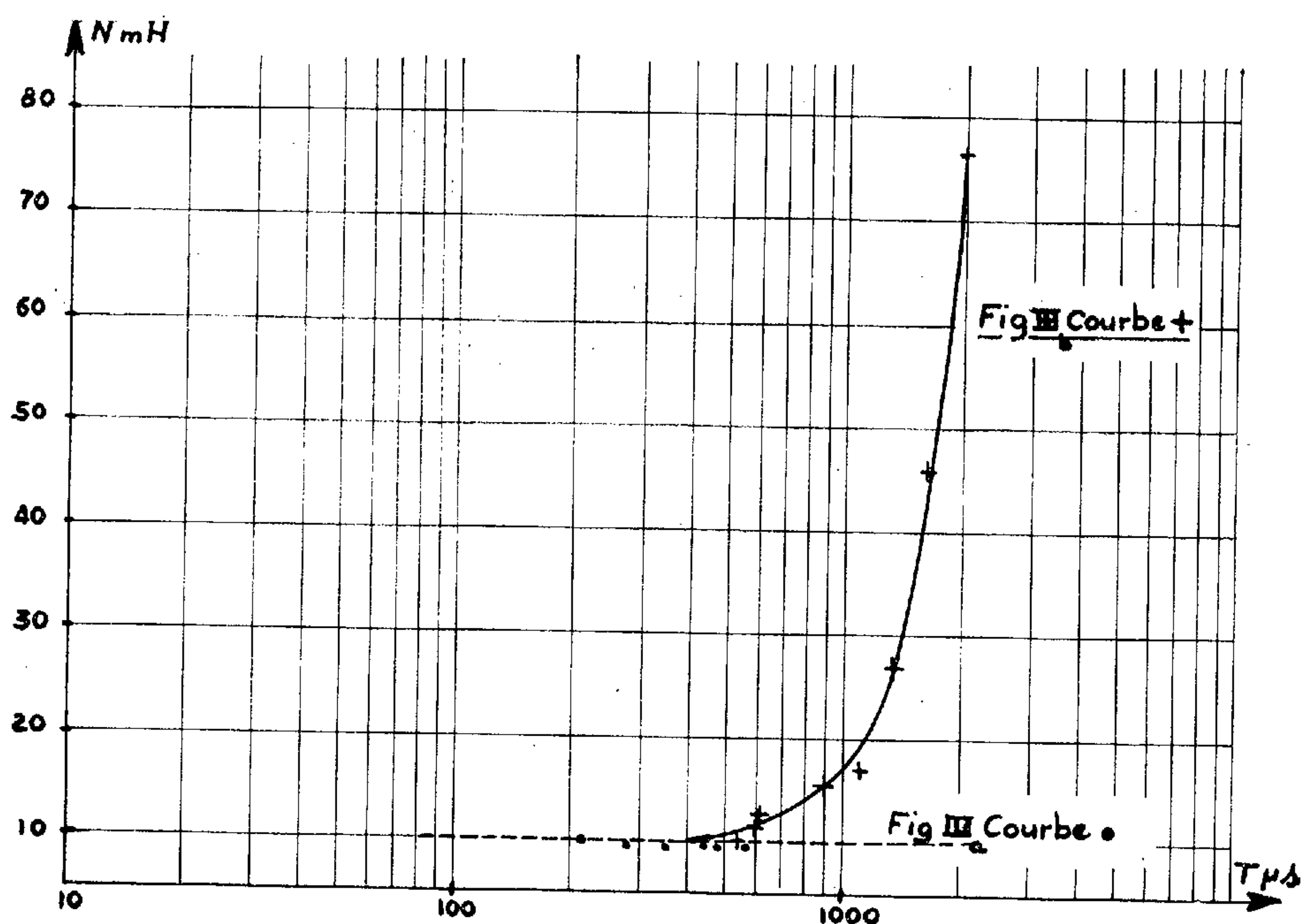
$$N = \frac{T\left(T \pm \sqrt{T^2 - 4\pi^2R^2C^2}\right)}{8\pi^2C}. \tag{6}$$

D'une façon générale, nous pouvons écrire

$$N \cong \frac{T^2}{4\pi^2 C} \tag{7}$$

si R est faible, c'est-à-dire pour $4\pi^2 R^2 C^2 << T^2$, nous utiliserons $4\pi^2 R^2 C^2$ comme terme correctif.





Le principe est donc de déterminer N en connaissant T et C. La capacité C est donnée par les caractéristiques du tube, et nous déterminons T par l'observation des oscillations amorties sur l'oscilloscope, en prenant la tension entre plaque et cathode du tube (1). Nous obtenons ainsi la courbe (*fig.* 2 *a*) et la courbe développée (*fig.* 2 *b*).

D'une part, l'inductance de fuite est de l'ordre de 10 mH et, d'autre part, C est de l'ordre de 5 pF; la période des oscillations amorties est donc très petite.

Nous proposons deux méthodes pour rendre plus aisée la mesure de N La première méthode consiste à faire varier la capacité C en mettant en parallèle aux bornes du tube (1) une boîte de capacités étalonnées C_e.

L'inverseur K étant sur la position I (*fig.* 1) le transformateur étant sous induction nominale, les thyratrons du redresseur fonctionnant en régime de conduction continue obtenu par l'ajustage de L_{cc}; l'oscillographe étant branché comme indiqué plus haut, nous déterminons T au moyen d'un balayage étalonné, ou en comparant avec une base de temps extérieure fournie par un générateur de fréquence étalonné.

Nous traçons, ainsi, la courbe N, en fonction de la période, pour différentes valeurs de C_e, en faisant $C <<< C_e$ avec la relation (7). Pour un transformateur monophasé de 1,5 kVA la courbe N (T) (*fig.* 3 *a*) donne des valeurs de N voisines de 10 mH. La méthode du court-circuit, prise comme référence, nous donne N = 10 mH.

La deuxième méthode consiste à mettre en série avec un enroulement du transformateur une forte self à noyau, étalonnée.

L'inverseur K étant sur la position II (*fig.* 2); en nous plaçant dans les mêmes conditions de mesure et de fonctionnement, nous déterminons, à l'aide de la relation (7), l'inductance de fuite. Pour une valeur de C constante et une valeur de L_e variable, nous traçons la courbe de N en fonction de la période, en partant de la même relation (7).

Pour le transformateur monophasé de 1,5 kVA, nous avons la courbe parabolique (*fig.* 3 *b*). En faisant $L_e = 0$, cette courbe tend vers une valeur de N = 9,8 mH pour une période de 350 μs (*fig.* 3 *b*).

(*) Séance du 16 janvier 1961.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres secondaires de basses fréquences des halogénures alcalins.* Note (*) de MM. **Christian Janot** et **Armand Hadni**, transmise par M. Jean Lecomte.

Spectres d'absorption de neuf halogénures alcalins entre 250 et 600 μ. Un certain nombre de maximums secondaires est mis en évidence. L'accord n'est que très partiel avec les théories élaborées jusqu'à ce jour.

Résultats expérimentaux. — L'appareil utilisé ([1]) est un spectromètre à réseau de grande luminosité utilisant comme récepteur un détecteur pneumatique de Golay.

Si l'on excepte KBr et NaCl, pour lesquels nous avons pu obtenir des lames cristallines ([8]), les échantillons sont des pastilles obtenues par compression de la poudre (*fig.* 1 à 3). Nous avons vérifié, avec KBr et NaCl, que cette technique n'apportait pas de perturbation sensible du spectre. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous.

Halogénures.	Positions des bandes en microns.	Positions des bandes en nombre d'ondes (cm^{-1}).
NaF	$\lambda_1 = 417\,\mu$; $\lambda_2 \gg 650\,\mu$	24
NaCl	518; 548,6	19,3; 18,2
NaBr	310; 389; 487 594	32,4; 25,7; 20,5 16,8
NaI	462; 512; 600	21,6; 19,5; 16,7
KBr	342; 442,6; 573	29,2; 22,6; 17,4
KCl	$\lambda_1 < 250\,\mu$; $\lambda_2 \gg 650\,\mu$	—
KI	300; 440,6; 521,3	33,3; 22,4; 19,2
RbCl	335; 460; 515; $\lambda > 650\,\mu$	29,8; 21,7; 19,4
CoCl	$\lambda_1 = 477\,\mu$; $\lambda_2 \simeq 650\,\mu$	21

Caractère anharmonique de ces fréquences. — Le modèle cristallin le plus simple ([2]), où les forces de liaison sont de caractère purement harmonique, conduit à prévoir une seule fréquence d'absorption infrarouge correspondant sensiblement à la limite de la branche optique (longueur d'onde infinie). Les vibrations normales sont alors indépendantes les unes des autres.

Si les liaisons n'appartiennent plus au type harmonique, il est possible d'admettre que de l'énergie soit transmise par la vibration limite excitable à d'autres vibrations. C'est ce qu'ont supposé Born et Blackman ([3]) en conduisant les calculs pour une chaîne cristalline linéaire. L'introduction dans l'expression de l'énergie potentielle d'un terme de degré 3, non harmonique, donne au coefficient d'amortissement une valeur dépendante de la fréquence et présentant des maximums pour certaines combinaisons de fréquences. Blackman reprit les calculs ([4]) pour un modèle cristallin

Fig. 1.

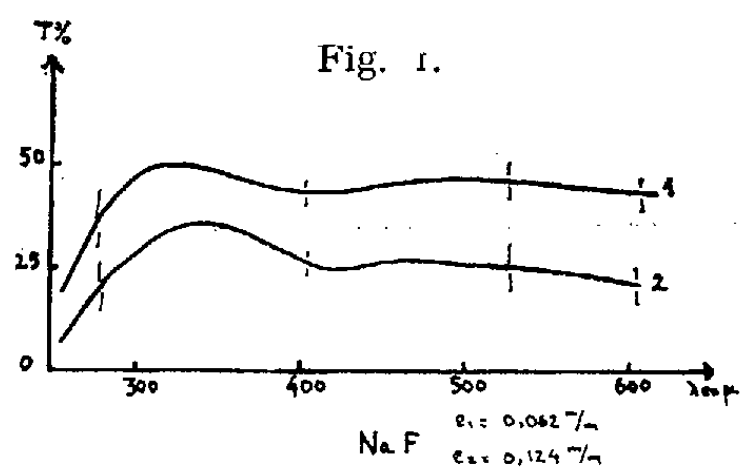


Fig. 2.

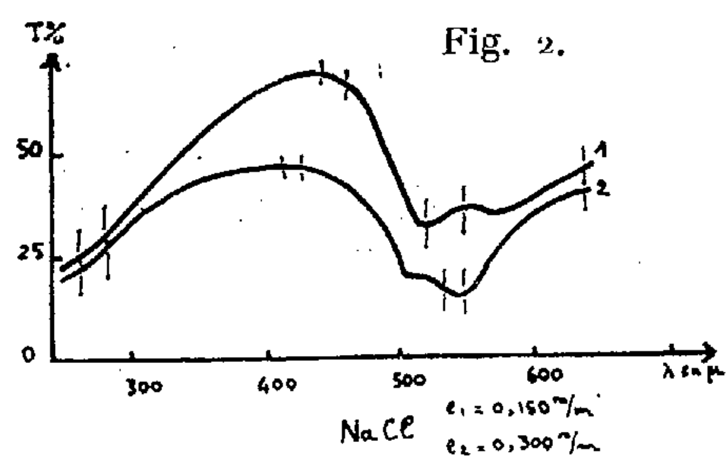


Fig. 3.

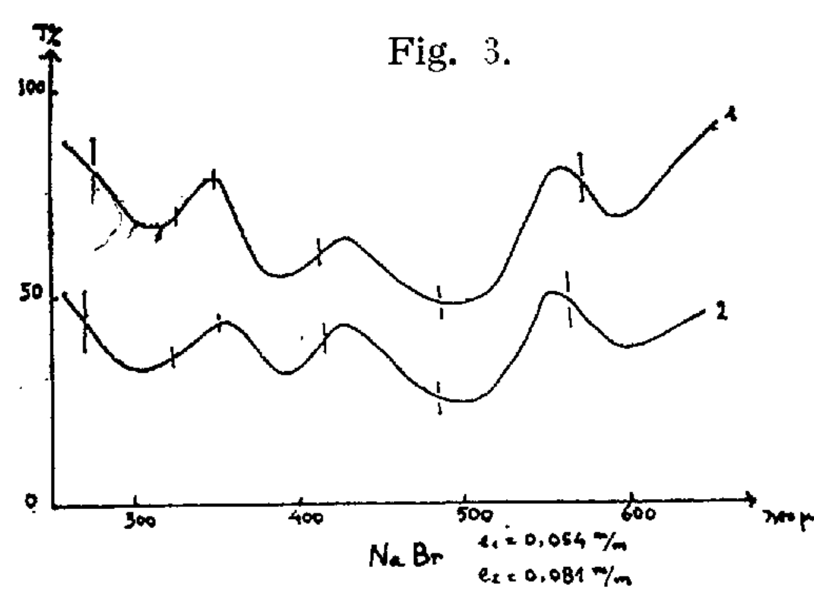


Fig. 4.

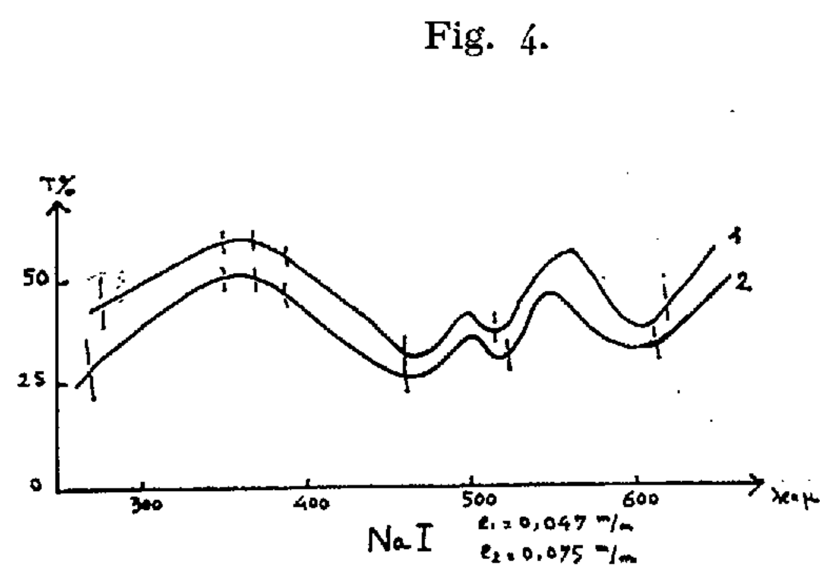


Fig. 5.

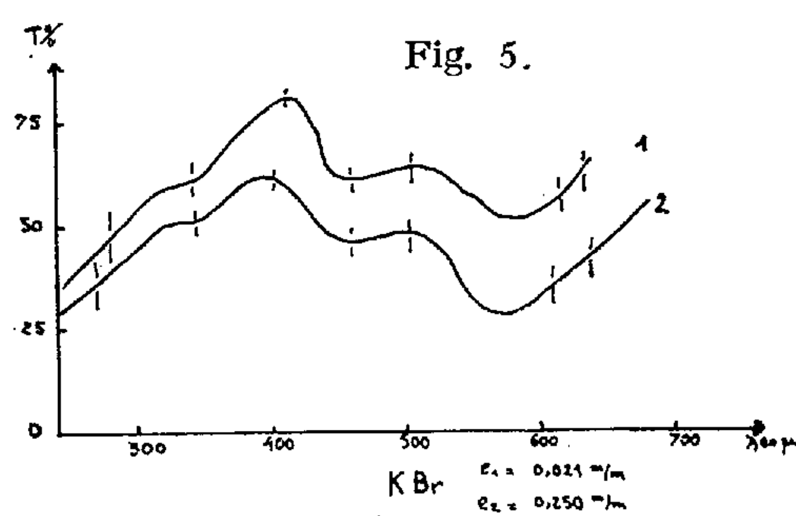


Fig. 6.

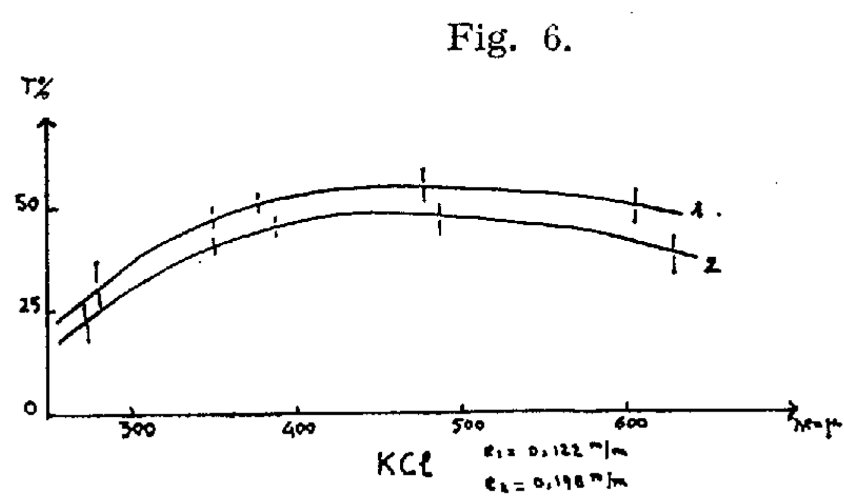


Fig. 7.

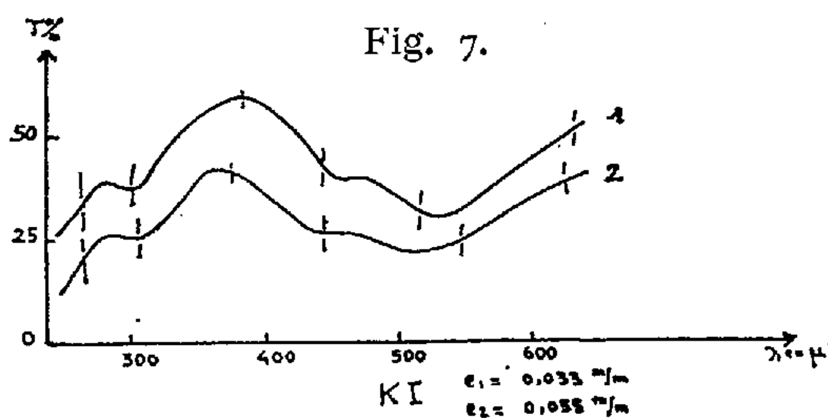


Fig. 8.

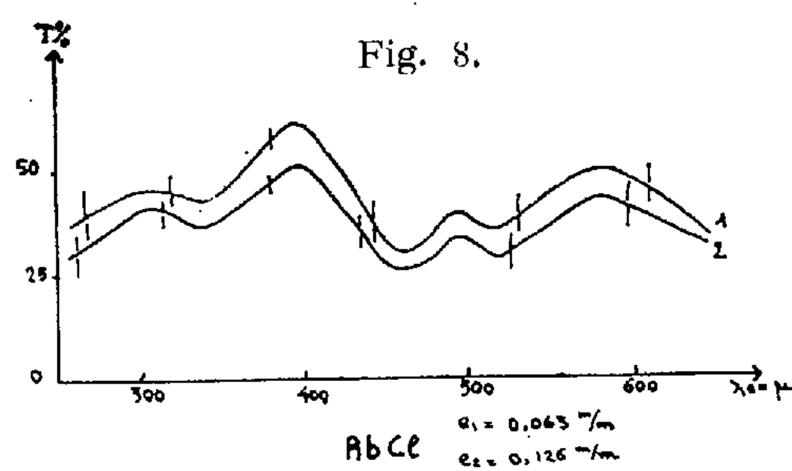
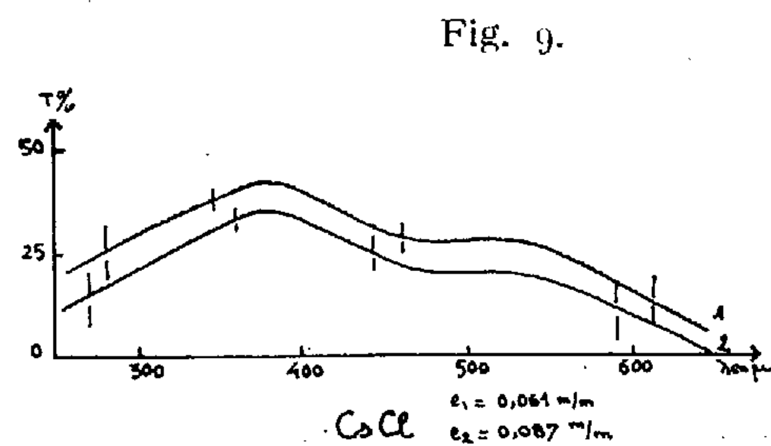


Fig. 9.



bidimensionnel et pour un cristal cubique simple. Fine fit de même (5) pour un cristal cubique à maille centrée et Leighton conduisit (6) les calculs pour un cristal cubique à faces centrées. Toutes ces théories mettent en évidence l'existence d'un spectre secondaire d'autant plus peuplé que le modèle cristallin est plus complexe. Cependant, la connaissance imparfaite des coefficients d'élasticité (7), et les applications numériques, qui nécessitent d'importantes approximations, peuvent expliquer que l'accord entre la théorie et l'expérience se présente comme loin de la perfection.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) A. Hadni, E. Decamps et C. Janot, *Colloque international de Spectroscopie moléculaire*, Bologne, 1959.

(2) M. Born et T. von Karman, *Physik Z.*, 13, 1912, p. 297; 14, 1913, p. 15.

(3) M. Born et M. Blackman, *Z. Physik*, 82, 1933, p. 551.

(4) M. Blackman, *Z. Physik*, 86, 1933, p. 421; *Proc. Roy. Soc.* (London), A 148, 1935, p. 384; A 159, 1937, p. 416; *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A 236, 1936-1937, p. 103.

(5) P. C. Fine, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 355.

(6) R. B. Leighton, *Rev. Modern Phys.*, 20, 1948, p. 165.

(7) A. M. Karo, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1489.

(8) A. Hadni et C. Janot, *Revue d'Optique* (sous presse).

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Spectres hertziens d'orientation des acides monocarboxyliques saturés* (C_4, C_5, C_8, C_{10}). Note (*) de M. **Eugène Constant**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons donné, dans une publication antérieure [1], les spectres hertziens d'orientation des acides acétiques (C_2) et propioniques (C_3). Les grandeurs [2] caractérisant les spectres ont été comparées à celles des alcools correspondants et leurs variations ont pu être prévues en tenant compte d'un équilibre dimère-multimère existant au sein du liquide.

Nous donnons ici les résultats concernant les acides monocarboxyliques de chaîne plus longue [acide butyrique (C_4), et acide valérique (C_5), acide octanoïque (C_8) et décanoïque (C_{10})], pour des températures comprises entre — 25 et 90°, et des fréquences variant de 0,1 à 40 000 MHz.

Les mesures de permittivité complexes ε' et ε'' sont effectuées à température constante et fréquences variables. Les dispositifs expérimentaux sont décrits par ailleurs [3]. Des nouvelles techniques seront décrites ultérieurement.

Résultats expérimentaux. — La figure 1 représente les diagrammes Cole et Cole (ε'' fonction de ε') obtenues pour des acides, aux différentes températures d'expérience.

On peut faire les remarques suivantes :

— Les fréquences critiques (fréquence ou ε'' est maximale) sont élevées (supérieures à 1000 MHz) et ne semblent pas varier sensiblement avec la longueur de la chaîne carbonée.

— Une élévation de température *augmente* sensiblement l'amplitude des différents domaines de dispersion.

— La décomposition graphique en plusieurs domaines est difficile; contrairement aux alcools, il ne semble pas y avoir un premier domaine décrit par des équations de « type Debye ».

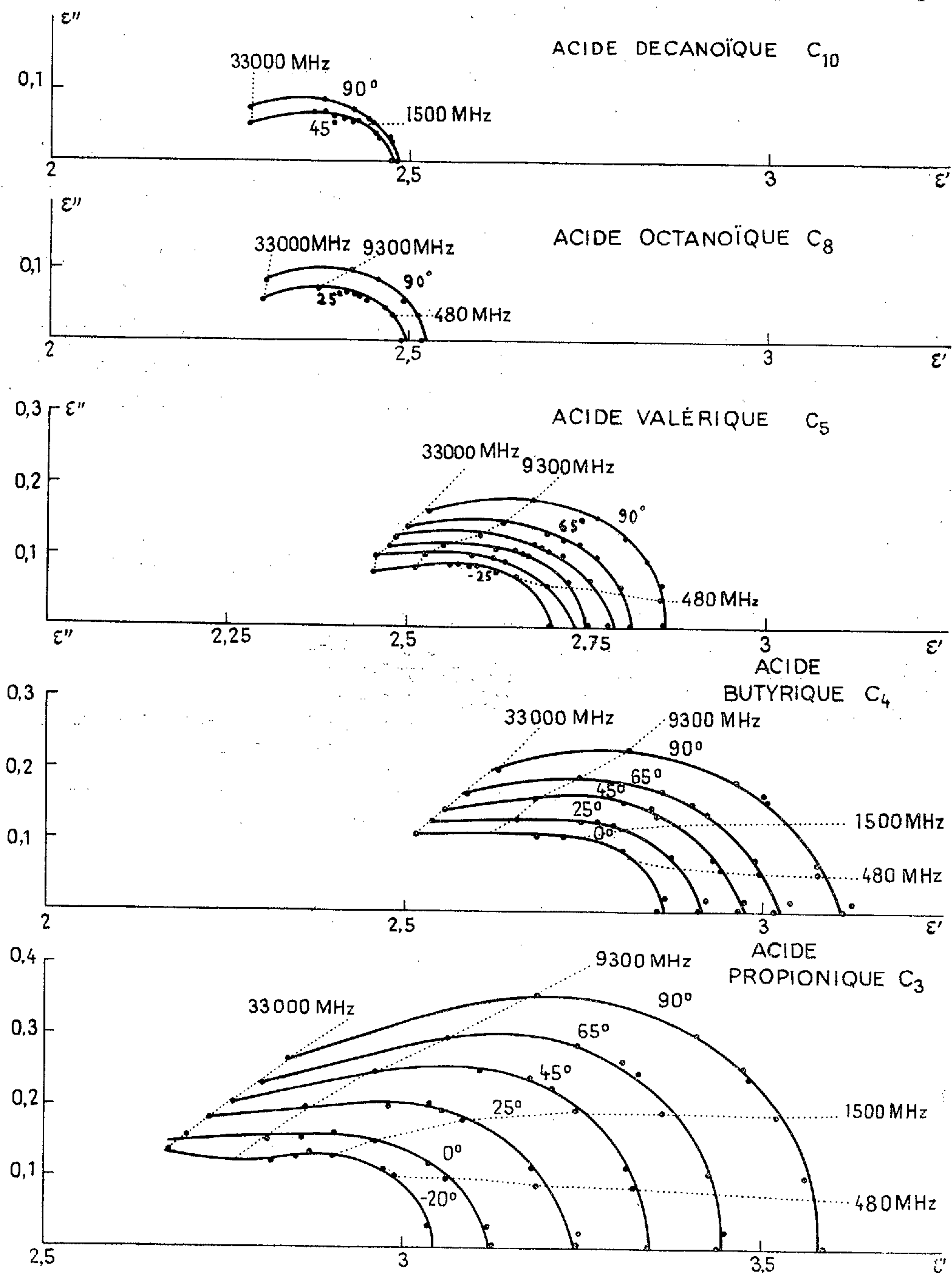
Actuellement, nous essayons de faire cette décomposition analytiquement, et de déterminer, pour chaque spectre expérimental, la fonction $y(\tau)$ définie par l'équation intégrale suivante :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{y(\tau)}{1 + j\omega\tau}\, d\tau. \qquad (1)$$

Nous pensons que l'étude de l'association par liaison H présentée par les acides doit donner des renseignements intéressants sur les variations possibles de la fonction $y(\tau)$.

Essai d'interprétation. — Des travaux sur la diffraction des électrons [4] ont montré qu'il existe dans les acides gras liquides purs ou en solution, de nombreux dimères plans, cycliques possédant deux liaisons H. Ces derniers devraient être théoriquement non polaires. Lefèvre [5] pense que

la valeur non nulle de leur moment serait due à une polarisation atomique. Harris et Elder (6) font état d'une contribution possible d'une « self d'ionisation » sur le moment dipolaire des acides. Une autre possibilité peut



résider dans le fait qu'une partie des dimères soit non cyclique avec une seule liaison H. Des polymères à chaîne ouverte plus longue peuvent aussi exister (cela a été constaté pour l'acide formique en spectroscopie infrarouge).

L'examen des spectres hertziens d'orientation semble confirmer cette dernière hypothèse.

Il paraît possible [1] d'expliquer les résultats en tenant compte d'un équilibre existant au sein du liquide :



En particulier, la formation du composé polaire (chaîne ouverte) semble être favorisée aux températures élevées (l'importance des différents domaines de dispersion augmentant à température croissante). Les travaux de L. W. Reeves et V. G. Schneider [7] en résonance magnétique nucléaire et de Loveluck [8] sur l'acide caproïque font état de ces multimères à chaîne ouverte.

Des précisions sur les différents mécanismes envisagés pour interpréter l'ensemble des spectres obtenus ainsi que sur la façon d'obtenir $y(\tau)$ [équation (1)] à partir des données expérimentales, seront données ultérieurement.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) E. Constant, *Colloque Ampère*, Pise, 1960.

(2) En particulier fréquences critiques des différents domaines (importances relatives des ε_{0n}, $\varepsilon_{\infty n}$ et des ε''_n maximales.)

(3) A. Lebrun et E. Constant, *Colloque Ampère*, Pise, 1960.

(4) O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.*, 3-4, 1949, p. 15-21.

(5) R. J. W. Lefèvre, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1795-1801.

(6) F. E. Harris, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1306-1307.

(7) L. W. Reeves et V. G. Schneider, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, Part 3-314.

(8) J. Loveluck, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, 64, nº 4, 1960, p. 385-387.

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, Lille.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Résonance magnétique de niveaux atomiques de l'hélium 3 excités par bombardement électronique.* Note (*) de MM. **Bernard Decomps**, **Jean-Claude Pebay-Peyroula** et **Jean Brossel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Étude par résonance magnétique de la structure de quelques niveaux excités de l'hélium 3.

La méthode de détection de la résonance magnétique des niveaux atomiques excités, utilisant le bombardement électronique a été décrite précédemment ([1]) à ([5]). Nous l'avons appliquée à l'étude des structures hyperfines de plusieurs niveaux de l'isotope ^{3}He.

Le montage expérimental, la technique de remplissage de la cellule et la méthode qui a permis d'isoler les différentes raies du spectre sont les mêmes que pour l'étude correspondante de ^{4}He ([5]).

Toutes les configurations électroniques de l'atome d'hélium contiennent un électron interne (1 s) et un électron externe caractérisé par les nombres quantiques n, l. Le noyau ^{3}He possède un spin nucléaire $I = 1/2$. Le couplage entre les moments magnétiques de l'électron externe et du noyau est proportionnel à $1/n^3$ et décroît rapidement avec n. Aussi, lorsque l'interaction avec l'électron interne apporte une contribution non nulle, il est parfaitement légitime de négliger l'interaction de l'électron externe et du moment nucléaire. En appelant $\vec{S}_1$ le spin de l'électron interne, on peut alors poser

$$H_{hyp} = 2a\vec{I}.\vec{S}_1$$

et comme le spin de l'électron se projette sur le spin total (les spins des deux électrons restent couplés) $\vec{S}_1 = (1/2)\vec{S}$ et, par suite :

$$H_{hyp} = a\vec{I}.\vec{S}.$$

Dans les états triplets, le calcul de la structure hyperfine de Bethe et Salpeter ([6]) ne peut s'appliquer directement car la structure hyperfine ainsi calculée est, pour la plupart des niveaux, du même ordre de grandeur que la structure fine. Toutefois comme ces structures sont petites par rapport aux écarts des termes l, $l \pm 1$, on peut introduire la somme des hamiltoniens de structures fine et hyperfine simultanément sous la forme d'une perturbation appliquée à la configuration nl étudiée. Ceci revient à négliger l'interaction des autres configurations. H. Chantrel ([7]) a fait ce calcul en champ nul pour certains niveaux. En ajoutant au hamiltonien un terme d'interaction magnétique, nous avons pu prévoir les facteurs de Landé en champ faible des configurations 3 ^{3}P, 3 ^{3}D et 4 ^{3}D.

Nous avons observé plusieurs résonances magnétiques en observant la transition $3\,^3P - 2\,^3S_1$ (3 889 Å). Nous avons attribué les résonances aux niveaux $3\,^3P_2\,(F = 5/2$ et $F = 3/2)$ et $3\,^3P_1\,(F = 3/2)$ en comparant les facteurs de Landé mesurés (g_F = 1,20, 1,25, 1,53 ± 0,05) et ceux calculés par la méthode précédente (g_F = 1,200, 1,275, 1,525). Les résonances ont été observées avec une valeur médiocre du rapport signal sur bruit, ce qui ne nous a pas permis d'obtenir une précision supérieure à 5 % sur les valeurs expérimentales. L'accord avec les prévisions théoriques est donc bon.

D'autre part, plusieurs résonances ont été observées sur les raies 4 471 Å ($4\,^3D - 2\,^3P$) et 5 877 Å ($3\,^3D - 2\,^3P$), mais une étude plus complète est nécessaire dans ce cas.

Dans les états de singlet, la structure hyperfine est nulle dans l'approximation précédente où l'on néglige l'interaction du moment nucléaire et du moment orbital de l'électron externe et si l'on suppose de plus qu'il n'y a pas de mélange de configuration. Si l'on tient compte de l'électron externe la structure hyperfine calculée est très faible (2 Mc/s pour le niveau $4\,^1D_2$).

Or l'étude de la raie 4 923 Å ($4\,^1D_2 - 2\,^1P_1$) révèle aux fréquences de 50,308 Mc/s et de 139,2 Mc/s la présence de deux résonances aux valeurs suivantes des facteurs de Landé :

ν.	g_1.	g_2.
50,308	1,18 ± 0,04	0,82 ± 0,02
139,2	1,18 ± 0,06	0,85 ± 0,06

Cette raie est fortement polarisée (taux de polarisation de 30 % pour une énergie de bombardement de 60 eV : une valeur analogue est obtenue dans le cas de ^{4}He).

Ces résonances doivent être attribuées, soit au niveau $4\,^1D_2\,(F = 5/2$ et $F = 3/2)$ lui-même, soit à un niveau supérieur qui induirait la polarisation de la raie 4 923 Å par un phénomène de cascade ([1]). Ces niveaux ne pourraient être d'ailleurs que des niveaux de singlet puisque les raies d'intercombinaison n'existent pas dans le spectre de l'hélium. Pour de tels niveaux la structure hyperfine théorique est encore plus faible que pour le niveau $4\,^1D_2$. Les prévisions théoriques ne peuvent rendre compte des résonances observées. En effet, si les fréquences de 50,308 et 139,2 Mc/s étaient grandes devant l'intervalle hyperfin en champ nul, le découplage IJ serait total et le facteur de Landé du niveau serait égal à 1. Dans l'hypothèse inverse on devrait observer pour un niveau $^1D_2$ des valeurs de g_F égales à 1,20 et 0,80 qui sont voisines des valeurs observées. La mesure précédente indique donc que la structure hyperfine de ce niveau de singlet est grande par rapport à 139,2 Mc/s. Si, en outre, elle ne valait que cinq fois cette valeur on devrait observer un élargissement de la raie de résonance magnétique considérable qui correspondrait à une dispersion des facteurs

de Landé de 10 %. Ce phénomène ne se produit pas : la structure hyperfine correspondante est donc supérieure à 600 Mc/s. La vérification peut donc être envisagée par une méthode optique qui seule semble en mesure de déterminer définitivement si cette structure existe et à quel niveau on doit l'attribuer.

Une anomalie comparable a été observée sur le niveau 5 $^1D_2$. Dans ce dernier cas cependant, nous n'avons pas pu isoler d'une manière certaine la raie sur laquelle nous avons observé les résonances correspondantes.

Ainsi l'étude de l'état de singlet 4 $^1D_2$ semble indiquer l'existence d'une structure hyperfine complètement anormale, dont aucune explication jusqu'à présent ne semble en mesure de rendre compte et qui mérite d'être étudiée par une méthode optique : l'effet Doppler dans l'hélium à la température de l'hélium liquide est du même ordre de grandeur que celui de cette structure et les résultats obtenus par Chantrel (7) semblent indiquer qu'il sera possible de la résoudre.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) J.-C. PEBAY-PEYROULA, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721.
(2) A. D. MAY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3616.
(3) Y. ARCHAMBAULT et al., *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 677.
(4) Mme M. BARRAT et J.-C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 56.
(5) B. DECOMPS et al., *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 941.
(6) BETHE et SALPETER, *Hand. Phys.*, Atome 1, Bd. 25, 1957, p. 287.
(7) H. CHANTREL, *Thèse*, Paris, 1958; *Ann. Phys.*, 4, 1960, p. 965.

(*Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Effet Faraday en infrarouge dans le grenat d'yttrium.* Note (*) de M. **François Gires**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les grenats d'yttrium et de terres rares sont des substances ferrimagnétiques relativement transparentes dans le visible et l'infrarouge. Ceci permet de visualiser les domaines magnétiques à l'intérieur de plaques minces ([1]), chaque domaine présentant un effet Faraday gauche ou droit

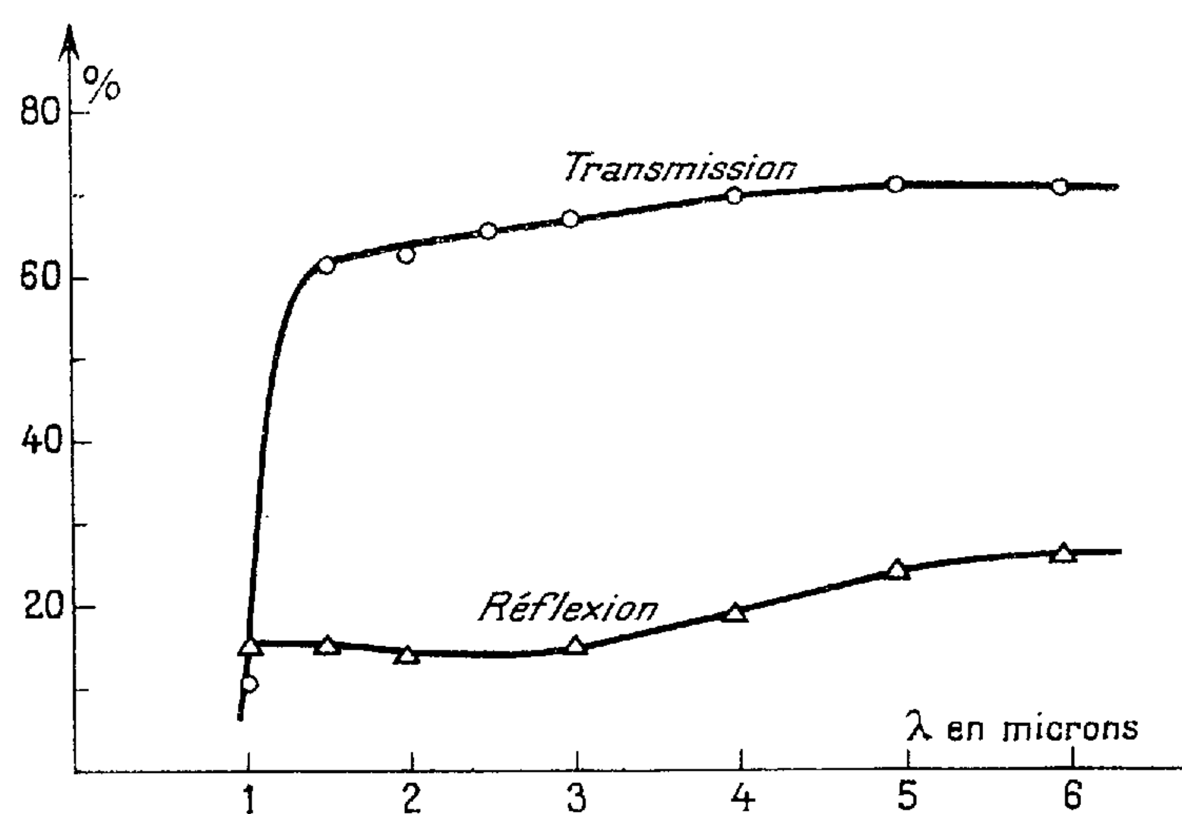


Fig. 1. — Variation en fonction de la longueur d'onde de la transmission totale à travers un échantillon de 0,025 cm d'épaisseur, compte non tenu des pertes par réflexion. Variation en fonction de la longueur d'onde de la réflexion sur le même échantillon.

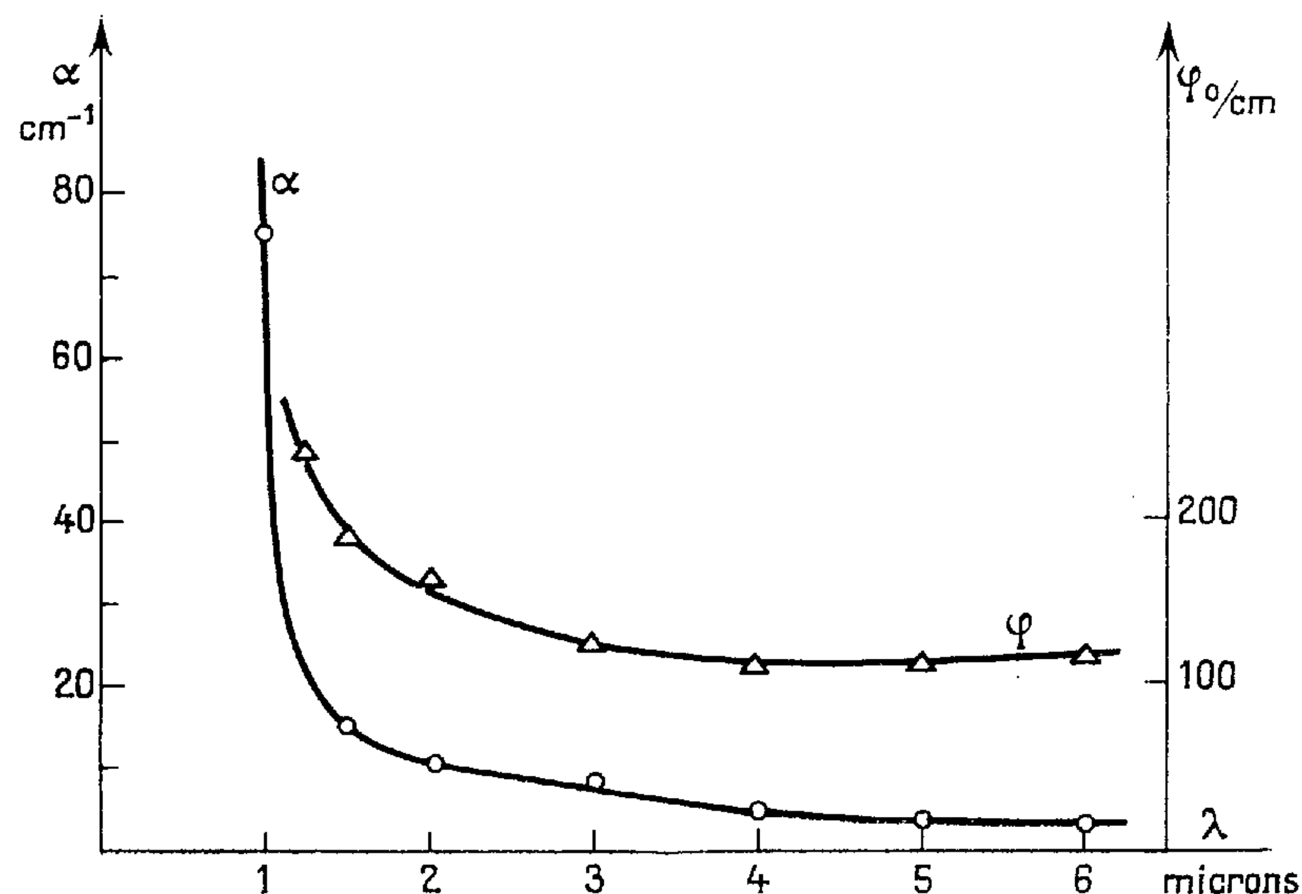


Fig. 2. — Variation en fonction de la longueur d'onde λ du coefficient d'absorption α en cm^{-1} ($I = I_0 e^{-\alpha z}$) et de la rotation Faraday spécifique φ en degrés par centimètre pour un champ de 2100 Oe.

(A remarquer la constance de l'effet Faraday pour les longueurs d'onde supérieures à 3 μ alors que l'absorption devient très faible.)

suivant le sens de l'aimantation interne. Cet effet semble lié suivant Glogston (²) à l'existence d'une transition électronique vers 5 200 Å.

Nous avons étudié la transparence du grenat d'yttrium pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 1 et 6 μ et l'effet Faraday dans cette partie du spectre.

Les mesures, effectuées à la température ambiante, ont porté sur des plaquettes minces de 0,1 à 0,3 mm d'épaisseur, encore légèrement transparentes dans le visible.

Avec de telles épaisseurs, les mesures d'absorption qui sont faibles pour les grandes longueurs d'onde deviennent peu précises.

L'effet mesuré est un effet global obtenu par mesures photométriques sur des échantillons de quelques millimètres carrés. Il s'est montré linéaire pour des champs appliqués variant de 0 à ± 2100 Oe, le dispositif expérimental ne permettant pas de dépasser cette valeur.

L'existence de l'effet Faraday dans ces cristaux permet de réaliser un modulateur de lumière infrarouge. Le dispositif expérimental comprend un polariseur à lames de sélénium, le cristal de grenat sur lequel est appliqué un champ magnétique alternatif longitudinal et un analyseur à lames de sélénium. Le maximum de lumière modulée est obtenu lorsque les polariseurs sont à 45° l'un de l'autre. Dans ces conditions, il est facile de moduler 20 % de la lumière transmise. La fréquence de modulation peut atteindre des valeurs très élevées, mais on n'a pas cherché à dépasser 10 kHz.

(*) Séance du 9 janvier 1961.
(¹) DILLON, *J. Phys. Rad.*, 20, février 1959, p. 374.
(²) GLOGSTON, *J. Phys. Rad.*, 20, février 1959, p. 151.

IONOGRAPHIE. — *Détermination de la sensibilité des émulsions préparées par bromuration d'un hydrosol d'argent.* Note (*) de MM. **Max Morand**, **Jean-Claude Fayolle** et Mme **Simone Desprez-Rebaud**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La sensibilité des émulsions J. C. S. (1) préparées par bromuration d'un hydrosol d'argent est comprise entre 600 et 700 eV, valeur légèrement inférieure à celle des émulsions Ilford C_2.

Préparation et exposition des plaques. — L'étude de la préparation d'émulsions ionographiques par bromuration d'un hydrosol d'argent (1) (émulsions J. C. S.) a permis d'obtenir des émulsions dont les cristaux ont un diamètre moyen d'environ 0,03 μ. Ces émulsions, que nous avons convenablement sensibilisées, permettent l'enregistrement des particules ionisantes. L'un de nous (J.-C. F.) a perfectionné cette technique en vue d'obtenir des plaques suffisamment épaisses pour une bonne observation des traces. On peut, actuellement, fabriquer des émulsions vierges de 200 μ environ d'épaisseur dans lesquelles des protons assez longs peuvent être enregistrés, permettant ainsi l'étude de la granulation; nous allons en déduire la sensibilité des émulsions.

Les plaques ont été exposées au faisceau de protons de 156 MeV du synchrocyclotron de la Faculté des Sciences à Orsay; les protons ont été ralentis par une plaque de cuivre de 2,6 cm d'épaisseur. Des protons dont les traces se terminent dans l'émulsion ont pu être suivis : 7 protons de longueur variant entre 450 et 600 μ. En supposant que le pouvoir d'arrêt des émulsions J. C. S. est le même que celui des émulsions Ilford, l'énergie d'un proton de parcours résiduel 600 μ est d'environ 10 MeV. La granulation correspondante observée est de 58 grains par 100 μ.

Détermination de la sensibilité. — Ainsi qu'il a été montré dans une précédente publication (2), seuls les rayons δ de faible énergie peuvent intervenir pour rendre développables les cristaux de Br Ag.

Dans le cas des émulsions Ilford G_5 où le diamètre des cristaux est de 0,26 μ, on doit prendre comme énergie maximale E_2 des rayons δ qui restent dans le grain : $E_2 = 5\,000$ eV. Pour les émulsions J. C. S., le diamètre des cristaux n'est que de 0,03 μ, nous prendrons donc $E_2 = 2\,000$ eV. De plus, la composition en poids des émulsions J. C. S. est légèrement différente de celle des émulsions Ilford. Le poids de Br Ag ne représente que 68 % du poids de l'émulsion au lieu de 80 % dans le cas des G_5. Ceci a pour effet de diminuer le nombre d'atomes d'argent et de brome présents par centimètre cube.

Compte tenu de ces deux facteurs, nous avons calculé le nombre d'électrons excités sur 100 μ de trajectoire d'un proton de 10 MeV, en prenant deux valeurs de E_1 : 600 et 700 eV. Rappelons que E_1 est le seuil d'énergie

nécessaire pour rendre un cristal développable et détermine immédiatement la sensibilité de l'émulsion.

La probabilité que plusieurs électrons soient excités dans un même cristal est très faible vu les dimensions des cristaux. Il n'y a donc pas lieu d'en tenir compte.

Les calculs conduisent aux résultats suivants :

$E_1 = 600$ eV; nombre de grains par 100 μ : 60;

$E_2 = 700$ eV; nombre de grains par 100 μ : 50.

La granulation observée se trouve entre ces deux valeurs La sensibilité des émulsions J. C. S. actuellement préparées est donc légèrement inférieure à celle des émulsions Ilford C_2. Étant donné les faibles dimensions des cristaux de Br Ag dans les émulsions J. C. S., cette sensibilité doit être considérée comme très élevée.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) J. COLOMER, *Thèse*, Paris, 1960; *Sc. et Ind. Phot.*, 31, n° 1, 1960, p. 1-19.

(2) M. MORAND, S. DESPREZ-REBAUD et M. C. LEFÈVRE-LE GENTIL, *Sc. et Ind. Phot.*, 31, n° 9, 1960, p. 342-346.

LUMINESCENCE. — *Propriétés optiques et structure de produits luminescents à base de fluorure de calcium et d'oxyde d'antimoine.* Note (*) de Mme **Françoise Gaume**, MM. **Roger Bernard**, **Pierre Dupont** et **Joseph Janin**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avions observé que les mélanges de fluorure de calcium et d'oxyde d'antimoine présentaient, après calcination, une luminescence jaune. Il nous a paru intéressant d'étudier parallèlement la structure aux rayons X et les propriétés optiques des produits formés.

Dans ce but, nous avons préparé, avec des matières premières spécialement purifiées et exemptes d'activateur, une série de mélanges de fluorure de calcium et d'oxyde d'antimoine titrant de 0 à 100 % de Sb_2O_3. Après

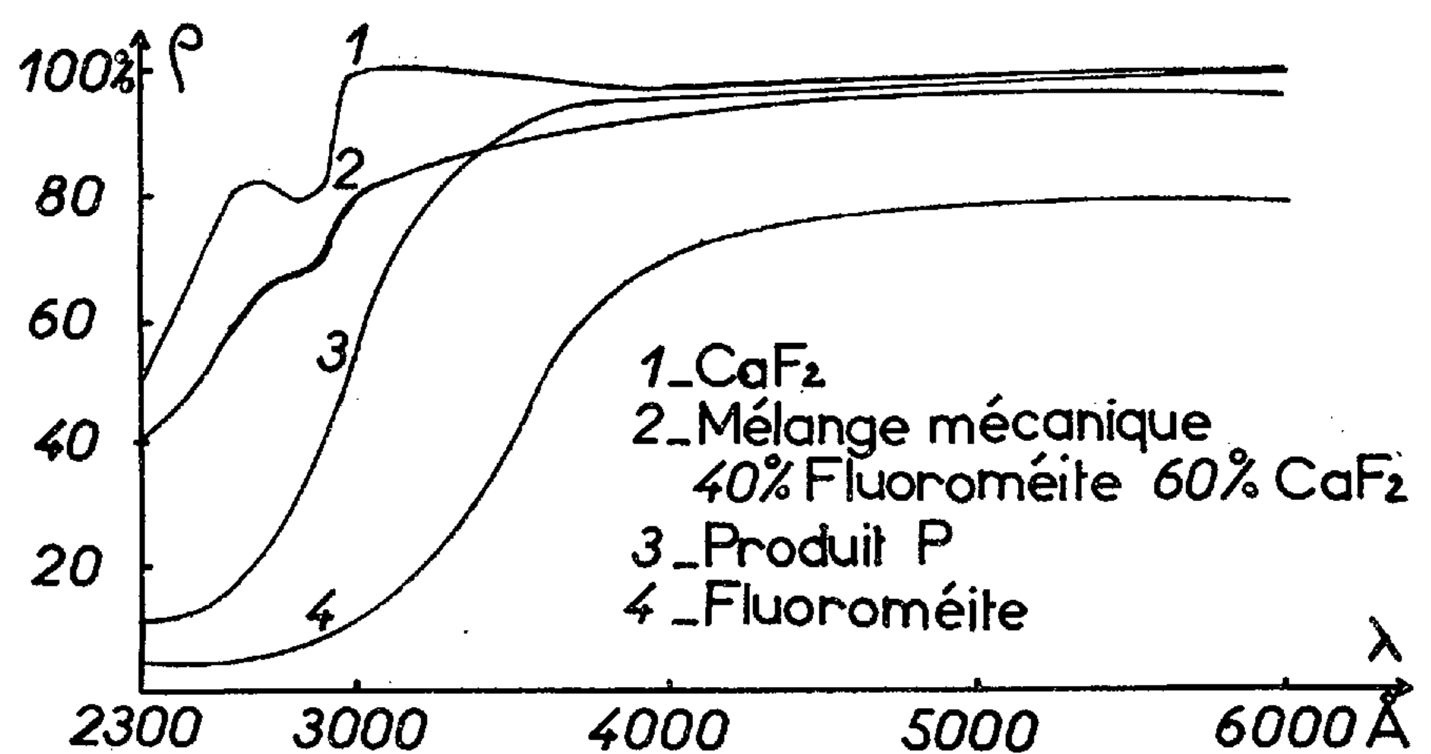


Figure 1 _ Facteur Spectral de Reflexion diffuse ρ

traitement à 1 000° C, on observe, en lumière de Wood, une luminescence jaune dont l'intensité passe par un maximum vers 38 % de Sb_2O_3. Pour un mélange de composition donnée, les conditions expérimentales conduisant au maximum de luminescence sont les suivantes : calcination à 1 000° C durant 1 h, aération réduite.

L'analyse diffractométrique révèle que tous les produits présentent les raies de la *fluoroméite* [composition probable $Ca_2Sb_2O_6F$ ou $Ca_4Sb_4O_{11}F_2$ (1)]; le réseau est cubique avec $a = 10{,}33$ Å. Dans les mélanges riches en fluorure de calcium, il apparaît, en outre, les raies de ce composé. Les produits obtenus à partir des mélanges contenant une forte proportion d'oxyde Sb_2O_3 présentent à la fois les raies de la fluoroméite et celles de l'oxyde Sb_2O_4 formé par oxydation du trioxyde en excès. L'action à 1 000° C de CaF_2 sur Sb_2O_3 donne donc naissance à un composé, mais celui-ci se trouve toujours en présence d'un excès, soit de CaF_2, soit de Sb_2O_4.

L'analyse chimique montre que la substance dont la luminescence est la plus intense (produit P) contient environ 60 % de CaF_2 et 40 % de fluoroméite. Le dosage des éléments de ce dernier corps conduit à une formule très voisine de $Ca_2Sb_2O_6F$.

Nous avons comparé le produit P au pyroantimoniate $Ca_2Sb_2O_7$ et à la fluoroméite préparée selon la méthode de Butler, Bergin et Hannaford ([1]). Le pyroantimoniate de calcium pur, sans activateur, n'est pas luminescent ([2]). La fluoroméite, en revanche, est luminescente en lumière de Wood, mais sa couleur est légèrement différente (jaune orangé) et l'intensité lumineuse un peu plus faible que celle du produit P.

Nous avons examiné les spectres d'émission sous excitation par la radiation $\lambda = 3\,650$ Å, ainsi que les spectres d'excitation et d'absorption des produits de différentes compositions préparés par calcination à 1 000° C, de la fluoroméite seule et des mélanges mécaniques de fluoroméite et de CaF_2. Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Les spectres d'émission sont sensiblement les mêmes (large bande dans le domaine 6 200-4 400 Å) pour le produit P, la fluoroméite et les mélanges mécaniques. L'intensité de cette bande est d'autant plus grande que les produits calcinés se rapprochent davantage de la composition du produit P.

2° Les spectres d'excitation sont nettement différents. Le produit P se caractérise par une très large bande s'étendant de 3 500 à 2 400 Å avec un maximum intense à 3 100 Å et un maximum secondaire à 2 400 Å, alors que la fluoroméite présente deux bandes dont les maximums sont situés à 3 450 et 3 250 Å. Dans les mélanges mécaniques, on retrouve les deux bandes de la fluoroméite, mais l'intensité diminue à mesure que la teneur en fluorure de calcium croît.

3° Les spectres de réflexion diffuse (*fig.* 1) montrent que le produit P absorbe davantage les radiations ultraviolettes ($\lambda < 3\,200$ Å) que le mélange mécanique de même composition, mais moins que la fluoroméite pure. Pour ce dernier corps, les radiations de longueur d'onde inférieure à 2 700 Å ne produisent aucune excitation bien qu'elles soient fortement absorbées.

L'ensemble des résultats précédents conduit aux conclusions suivantes :

1° Le composé responsable de la luminescence est, très vraisemblablement, la fluoroméite.

2° Si l'on compare les propriétés optiques de ce composé à celles du pyroantimoniate de calcium, on en déduit que la substitution partielle du fluor à l'oxygène fait apparaître la luminescence.

3° La composition de la fluoroméite que nous avons préparée ne semble pas tout à fait stœchiométrique. Il est possible que les défauts de réseau correspondants soient à l'origine de la luminescence observée.

4° Les spectres d'émission des produits examinés étant pratiquement identiques, il semble que, dans tous les cas, le centre émetteur soit le même. Pour expliquer la différence des spectres d'excitation, il faudrait admettre que les niveaux intéressés par l'absorption ne sont pas les mêmes pour la fluoroméite et pour les produits calcinés ou bien que, dans ce dernier cas, ils sont perturbés par la présence de fluorure de calcium.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) BUTLER, BERGIN et HANNAFORD, *J. Electrochem. Soc.*, 97, n° 4, 1950, p. 117-122.

(2) R. BERNARD et S. VERGIER, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 75 S.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE INSTRUMENTALE. — *Sur un sélecteur de vitesses à un canal utilisant l'effet Cerenkov.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Dumas**, **Claude Mabboux** et **Raymond Moch** [1], présentée par M. Francis Perrin.

La mise en anticoïncidence de deux compteurs Cerenkov à gaz dont les seuils sont légèrement décalés permet de réaliser un détecteur sensible seulement à des particules de haute énergie dont la vitesse est comprise entre β et $\beta + \Delta\beta$. Les résultats préliminaires obtenus sont encourageants.

Les compteurs Cerenkov à gaz [2] fonctionnant au seuil de l'émission Cerenkov détectent en principe toute particule chargée dont la vitesse β est supérieure à un seuil β_0; dans la pratique, il y a lieu de considérer, légèrement au-dessus du seuil de production β_0, un seuil de détection β_1, à partir duquel la lumière émise par effet Cerenkov donne naissance à une impulsion analysable dans les circuits ultérieurs.

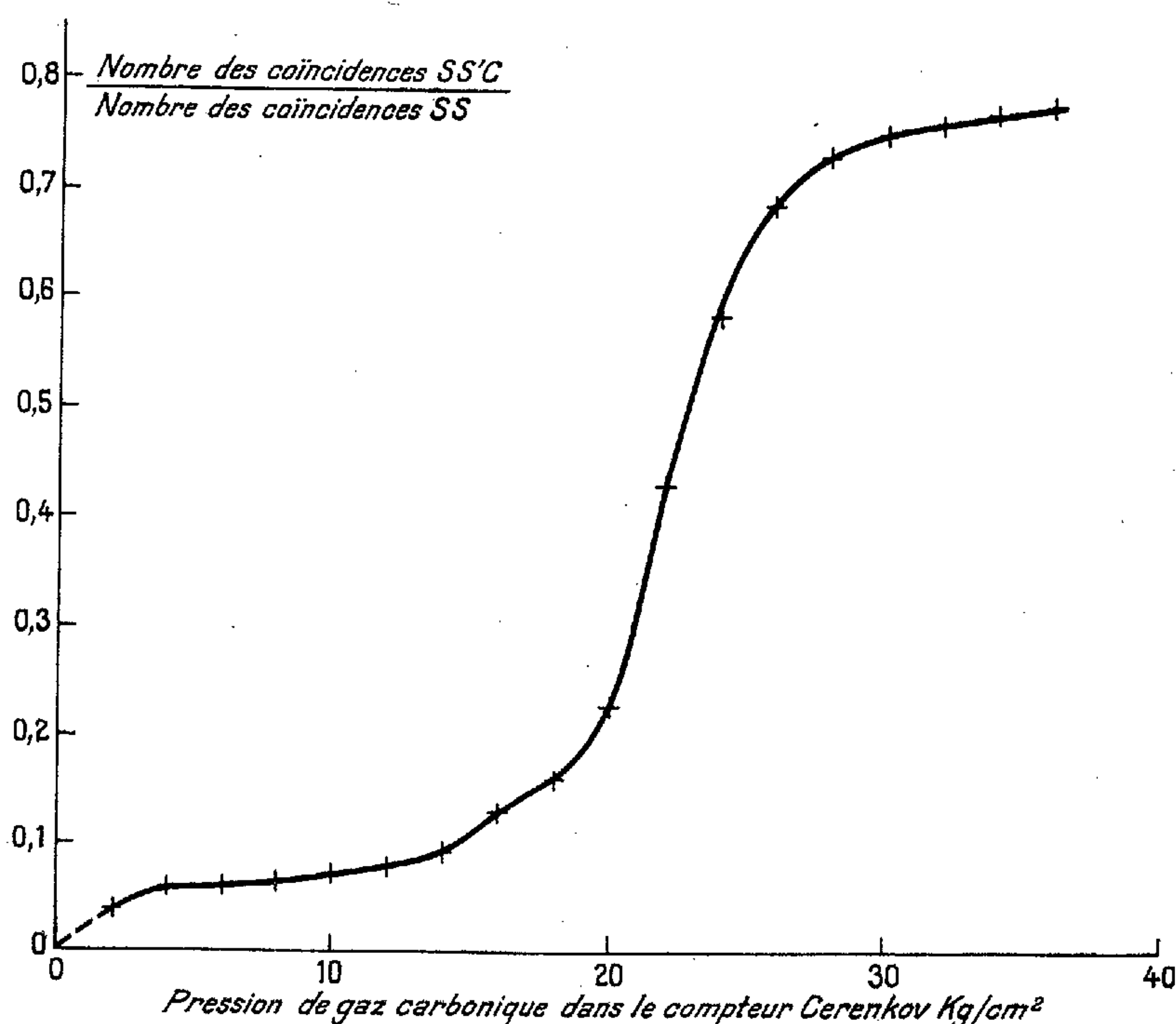


Fig. 1.

Le taux de comptage d'un tel compteur C, placé en coïncidence avec deux compteurs à scintillations S et S' qui l'encadrent, a été étudié en fonction de la pression à l'intérieur du compteur; à une variation ΔP de la pression du gaz correspond une variation Δn_λ de l'indice de réfraction pour la longueur d'onde λ, donc une variation du seuil de détection.

La figure 1 donne le résultat de l'exploration point par point d'un faisceau de mésons π^- groupés autour de 1 GeV/c, fourni par le synchrotron

Saturne et déjà contaminé en mésons μ. L'erreur statistique de comptage est en moyenne inférieure à 2 %.

La différentiation graphique de cette courbe (*fig.* 2 A) fournit *a posteriori* un spectre de vitesses du faisceau, qui met en évidence une raie de mésons π déformée dissymétriquement par les μ émis en vol, la majorité de ceux-ci ayant une vitesse supérieure à celle des π. La remontée aux grandes vitesses (basses pressions) est due aux électrons de contamination.

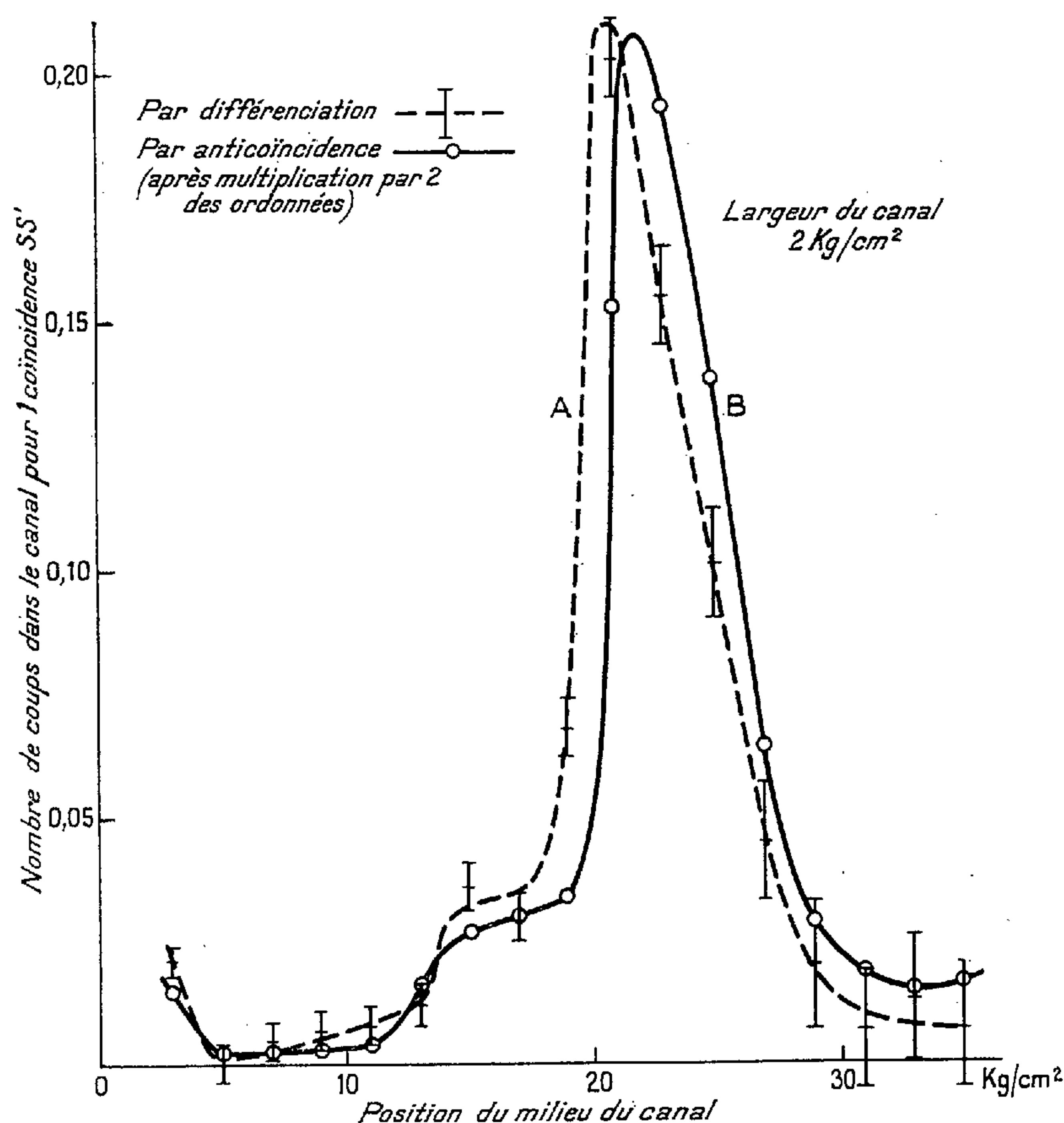


Fig. 2.

Du point de vue expérimental, il est intéressant de ne déclencher le système de comptage qu'au passage d'une particule de caractéristiques données. Ce résultat peut être obtenu en définissant les limites d'une bande de vitesses par les seuils légèrement différents de deux compteurs Cerenkov en anticoïncidence. Le déplacement de cette bande de vitesses fournit d'ailleurs directement un spectre des vitesses des particules présentes dans le même faisceau (*fig.* 2 B). Le décalage des abscisses entre les courbes de la figure 2 provient sans doute d'une mauvaise lecture des pressions au cours d'une détente trop rapide pour être isotherme; les ordonnées de la courbe 2 B ont été doublées pour tenir compte d'une perte d'efficacité de 50 % dans le dispositif d'anticoïncidence.

Bien que ce défaut ait été négligé dans cet essai préliminaire, la similitude des deux courbes nous paraît suffisante pour nous inciter à perfectionner notre dispositif, en tentant notamment de rapprocher le seuil de détection du seuil de production.

De toutes manières, la résolution d'un tel sélecteur de vitesses semble déjà suffisante pour qu'on puisse envisager de l'utiliser en coïncidence avec des détecteurs classiques.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) Travail fait au Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France, avec l'appui du Commissariat à l'Énergie Atomique et la coopération du Laboratoire de Physique corpusculaire de la Faculté des Sciences de Caen.

(2) *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, 16 S; Duboc, Banaigs et Detœuf, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance des deutons de l'eau lourde adsorbée dans une zéolite.* Note (*) de MM. **Yves Ayant**, **Pierre Ducros**, **Xavier Paré** et **Michel Soutif**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de la résonance de D dans un mélange d'eau et d'eau lourde adsorbée dans les canaux d'un monocristal d'edingtonite est présentée. Le couplage quadrupolaire de D devrait normalement rendre impossible l'observation d'une telle résonance. Le spectre observé ne peut s'interpréter qu'en admettant qu'il corresponde à des transitions à *double quanta*.

Une récente Note [1] a décrit la structure en deux raies de la résonance nucléaire des protons de l'eau légère dans les zéolites naturelles. La mobilité de cette eau, a conduit l'un de nous [2] à remplacer partiellement les molécules H_2O par D_2O. La formation de la molécule mixte HDO a été alors mise en évidence par l'apparition, entre le doublet dû à la résonance du proton de H_2O, d'un triplet caractéristique de H dans HDO.

Le travail décrit ici concerne l'étude dans le même composé, un cristal naturel d'edingtonite ($Ba\,Al_2\,Si_3\,O_{10}$, $4\,H_2O$), de la résonance du deutérium. Le cristal naturel avait subi un séjour prolongé dans D_2O de manière à conduire, par diffusion, à un mélange en équilibre d'environ 20 % H_2O et 80 % D_2O. Un enregistrement expérimental est représenté sur la figure 1, on en déduit une répartition spectrale figurée en 2 *b*.

Les deux raies extrêmes *a* et *a'* doivent être attribuées à D dans HDO, comme il est possible de le vérifier en faisant varier la concentration. Les trois raies centrales, d'amplitude sensiblement égale, *b*, *c*, *b'*, sont, pour la même raison, attribuables à D dans D_2O.

Interprétation provisoire en négligeant le moment quadrupolaire de D. — C'est un fait curieux que la position des raies *a*, *a'* s'interprète fort bien à condition de supposer que le couplage quadrupolaire du noyau D est inexistant. En effet le rapport de l'intervalle $a\,a'$: $\Delta H_{aa'}$ aux intervalles ΔH obtenus dans la résonance du proton (aussi bien pour H_2O que pour HDO) correspond à la valeur théorique, par exemple :

$$\frac{\Delta H_{H_2O}}{\Delta H_{aa'}} = \frac{3\mu_H}{2\mu_D} = 4,9,$$

la valeur expérimentale étant $4,8 \pm 0,1$.

Cette constatation conduirait à supposer qu'on ait

$$\overline{P_2(\cos\theta_{DD})} = \overline{P_2(\cos\theta_{HH})}, \tag{1}$$

$$\overline{P_2(\cos\theta_{OD})} = 0, \tag{2}$$

où

$$P_2 = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$$

(θ, colatitude des directions DD, HH et OD respectivement dans une molécule).

Si l'hypothèse (1) est très vraisemblable, l'hypothèse (2) semble plus difficilement admissible.

Toutefois, si nous conservons provisoirement ces hypothèses, il est possible de calculer les niveaux d'un système D_2 dans D_2O, ce qui conduit au spectre figuré en 2 *a*. En pulsation, on obtient les raies $\omega_0 \pm 3\varepsilon$ et $\omega_0 \pm \sqrt{3}\,\varepsilon$, où

$$\varepsilon = \gamma_D \hbar r^{-3} \overline{P_2(\cos\theta_{DD})},$$

avec

ω_0, pulsation de résonance du deuton libre;
γ_D, rapport gyromagnétique du deuton;
r, distance D — D dans D_2O.

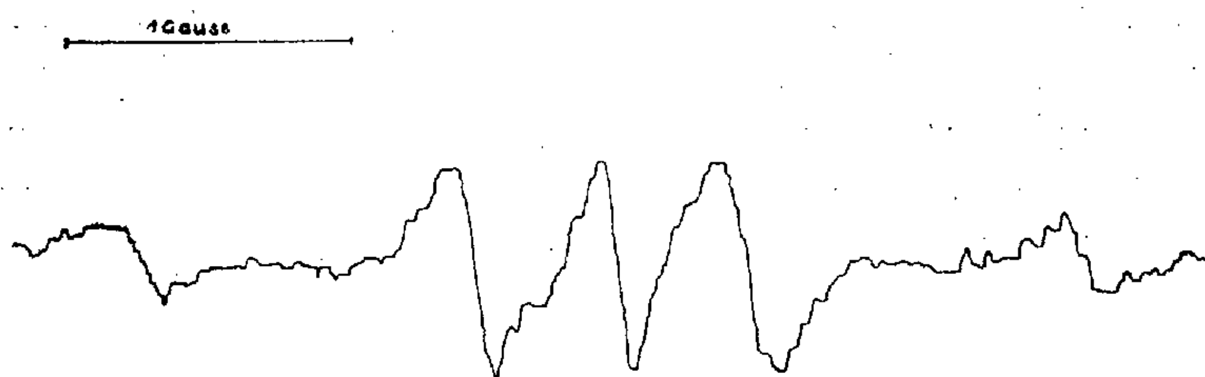


Fig. 1. — Signal de résonance magnétique nucléaire des deutons dans l'edingtonite enrichie : variations de l'absorption en fonction du champ magnétique.

Les intensités des raies sont dans le rapport 3/1 (*fig.* 2 *a*). On constate un désaccord flagrant entre les deux spectres 2 *a* et 2 *b*.

Interprétation de l'ensemble du spectre par des transitions à double quanta. — Dans ce qui précède nous n'avons envisagé que la position des raies sans

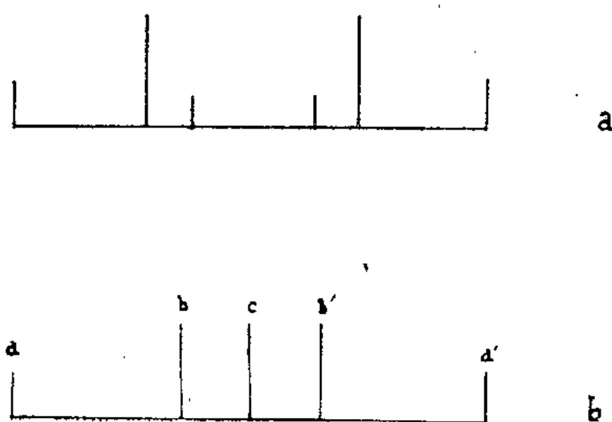


Fig. 2.
a. Schéma spectral des raies expérimentales.
b. Schéma spectral calculé en négligeant le moment quadrupolaire de D.

parler de leur largeur. Or celle-ci devrait être prohibitive, car même si l'on pouvait faire la supposition (2), on n'aurait pas le droit de négliger l'élargissement d'origine quadrupolaire par fluctuation de gradient, et l'observation du spectre devrait en être rendue impossible.

Nous suggérons, devant cette situation, l'interprétation suivante : nous n'allons tenir compte que des fluctuations lentes des molécules D_2O ou DOH. L'hamiltonien du problème, de D_2O par exemple, est donc

$$\mathcal{H} = \hbar\omega_0(I_z^a + I_z^b) + \alpha(3I_z^{a^2} - 2) + \beta(3I_z^{b^2} - 2) + \mathcal{H}_{DD},$$

$\vec{I}^a$, $\vec{I}^b$ sont les spins des deutons, I_z leur composante le long de H_0. Les termes en α et β sont les couplages quadrupolaires des deux deutons, sécularisés par rapport au couplage Zeeman. $\mathcal{H}_{DD}$ sera l'interaction dipôle-dipôle, que nous sécularisons par rapport aux termes quadrupolaires, beaucoup plus forts. Donc $\mathcal{H}_{DD}$ peut s'écrire

$$\mathcal{H}_{DD} = \gamma^2 \hbar^2 r^{-3} \overline{(1 - 3\cos^2\theta_{DD})} I_z^a I_z^b = A I_z^a I_z^b.$$

Nous obtenons ainsi des niveaux décrits par les nombres quantiques magnétiques m_a et m_b, soit

$$E = \hbar\omega_0(m_a + m_b) + \alpha(3m_a^2 - 2) + \beta(3m_b^2 - 2) + A m_a m_b.$$

Toute transition simple met en jeu un terme 3α ou 3β qui fait fluctuer énormément la raie et la rend invisible. Par contre, d'après les travaux de Hughes et Grabner ([3]), Brossel, Kastler et Cagnac ([4]) développés ensuite par Winter ([5]) et récemment de Orton et col. ([6]), nous pouvons songer à introduire des transitions à deux quanta, par exemple m_a allant de $+1$ à -1 donne une raie :

$$2\hbar\omega = 2\hbar\omega_0 + 2 A m_b.$$

Ces raies ne *fluctuent pas*, contrairement aux précédentes (en fait reste toujours la fluctuation dipôlaire, celle de A, beaucoup plus faible) : de ce fait elles ne sont pas écrasées par l'élargissement. De plus nous obtenons trois raies (correspondant à $m_b = \pm 1, 0$), d'égale intensité et coïncidant avec le spectre 2 *b* : on a en effet théoriquement :

$$\frac{\Delta H_{bc}}{\Delta H_{ac}} = \frac{2\gamma_D}{\gamma_H} = 0{,}306,$$

à comparer à la valeur expérimentale 0,31.

Enfin, on constate expérimentalement qu'il est nécessaire d'utiliser une puissance HF élevée. Ceci est en accord avec notre hypothèse.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

([1]) P. Averbuch, P. Ducros et X. Paré, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 322.
([2]) P. Ducros, *Thèse d'État* (*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 85-112.
([3]) V. Hugues et L. Grabner, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 829.
([4]) J. Brossel, A. Kastler et Cagnac, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 6.
([5]) J. Winter, *Thèse* (*Ann. Phys.*, 1959, p. 745-811).
([6]) J. W. Orton, P. Auzins et J. E. Wertz, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 128.

(*Laboratoires de Physique générale et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le problème de la maladie des pierres.* Note (*) de M. **Marcel Guillot** et Mlle **Denise Halot**, transmise par M. René Fabre.

L'examen de pierres calcaires en voie de corrosion, exposées à la pluie ou abritées, conduit à penser que, parmi les différents mécanismes qui ont été proposés, c'est encore celui de sulfatation qui est le plus général. La nitrification n'a pas été constatée par nous. Des migrations de silice importantes semblent prendre place dans la pierre au cours de l'altération.

On a observé depuis longtemps qu'un monument construit de pierres qui paraissent toutes provenir de la même origine et qui semblent toutes exposées sensiblement de la même manière aux agents atmosphériques se montre cependant corrodé d'une façon très irrégulière, la pierre étant totalement désagrégée en certains points et intacte en d'autres. Dans la très grande majorité des cas, il s'agit de pierres calcaires, c'est-à-dire à peu près exclusivement de pierres dont le constituant minéralogique est la calcite. On a exceptionnellement affaire à des calcaires à base de dolomie.

Les recherches des différents auteurs ont donc surtout porté sur la pierre à calcite, et la théorie qui est restée longtemps classique était que les fumées d'acide sulfurique provenant de l'oxydation dans l'air des vapeurs de SO_2 attaquaient la surface de la pierre pour former du gypse, avec départ de CO_2. On doit s'attendre évidemment, comme résultat de ce phénomène, à une plus grande solubilité dans l'eau de pluie de la roche, dans ses parties atteintes, le sulfate de calcium ayant une solubilité de l'ordre du gramme par litre. Mais on pourrait concevoir aussi que la formation du gypse entraînant une augmentation du volume local provoquerait un éclatement du calcaire aux endroits atteints, avec dislocation de la roche. Plusieurs auteurs ont fait observer qu'il était bien difficile de considérer ce mode d'attaque comme général. La pierre se corrode en effet aussi bien dans les zones inhabitées que dans les grandes villes, de sorte que le degré de pollution de l'air par l'acide sulfurique ne semble pas intervenir d'une manière évidente. De plus, on a fréquemment donné des exemples de roches corrodées dans lesquelles la recherche des sulfates était négative, et l'on a tenté d'autres explications : Pour Kauffmann (1), la principale cause d'altération proviendrait des bactéries nitrifiantes du sol qui envahiraient, dans certains cas, la pierre en surface et provoqueraient, au contact de l'air humide, la formation de nitrites, puis de nitrates. On aboutirait ici à la transformation de la calcite en nitrates de calcium solubles dans l'eau, qui seraient éliminés par lessivage, ce qui amènerait, comme dans l'autre théorie, une dislocation superficielle. Enfin, plusieurs auteurs (2) ont attiré l'attention sur la possibilité d'intervention d'autres processus

microbiens : On a observé, dans certains cas, une réduction des sulfates en sulfures par les micro-organismes au niveau des fondations, et, au contraire, une oxydation des sulfures en sulfates par un mécanisme inverse dans les parties hautes. Le sulfure serait alors une forme de transport de bas en haut.

Quoi qu'il en soit, nous avons pensé qu'il y aurait intérêt à examiner le cas où la corrosion de la pierre a lieu dans des parties non exposées à l'action directe de la pluie. Nous avons examiné en particulier un cas où la roche était, comme il arrive souvent, corrodée surtout en profondeur jusqu'à quelques millimètres, alors que la surface noircie et salie semblait être restée lisse. Cette surface, boursouflée par endroits, prenait l'apparence d'une pellicule épaisse soulevée, ou même exfoliée par places sous l'influence d'une sorte de gonflement des assises sous-jacentes en voie d'attaque. Autrement dit, il semble que l'attaque ne part pas de la surface mais de la partie sous-jacente. L'examen microscopique de la pierre intacte et de la pierre corrodée montre qu'elle est formée de grains de calcite massifs, tous à peu près isodiamétriques et agglutinés les uns aux autres dans la roche saine, tandis qu'ils deviennent libres dans la roche altérée. Les diagrammes de rayons X des deux poudres (roche saine et roche altérée) font apparaître tous deux les raies de la calcite; il s'y superpose seulement deux raies floues non identifiées dans le cas de la pierre altérée.

L'analyse chimique donne le résultat suivant :

	Pierre saine.	Pierre altérée.
Perte au feu	42,69	35,23
SiO_2	0,06	6,22
CaO	53,49	43,88
MgO	0,69	0,56
Fe_2O_3	0,03	0,67
Al_2O_3	0,58	1,32
S (exprimé en SO_3)	1,20	11,86
Nitrates exprimés en N	0,015	0,020
Non dosé	1,245	0,24
	100	100

Il est manifeste qu'ici il y a eu sulfatation, et, comme le sulfate de calcium formé ne pouvait être lessivé par l'eau de pluie, il est resté en place. Mais une anomalie apparaît, c'est l'augmentation considérable (de 1 à 100) de la teneur en silice, augmentation qui ne paraît pas explicable.

Un autre examen a porté sur un monument vieux d'un siècle, également construit en pierre calcaire pure, et sur lequel on a pu prélever, à l'occasion de réfection, des échantillons de pierres très altérées, et un échantillon de pierre saine. Dans les deux cas, le diagramme de rayons X fournit le spectre de la calcite pure et l'analyse donne un résultat très analogue au précédent : il y a formation de sulfate de calcium; mais l'essai

répété sur plusieurs échantillons montre que ce sulfate disparaît dans les régions lavées par l'eau de pluie, de sorte que son absence dans un échantillon quelconque est peu significative. Ici, le dosage de la silice a fourni des résultats plus surprenants encore que dans le cas précédent, la pierre saine renfermant 7,85 % de silice, et la pierre très altérée et lessivée : 0,08 %, c'est-à-dire que cette fois c'est la pierre très altérée qui a été privée de silice. Mais un autre échantillon de la même pierre, altérée cette fois à grande hauteur, et peu atteinte par la pluie, renferme 5,82 de silice.

Nous avons examiné également une série d'échantillons provenant d'un monument conservé, comme le premier, à l'abri de la pluie depuis 30 ans et en voie de désagrégation spontanée totale (sculpture conservée au Musée Fenaille à Rodez). Il s'agit ici d'une molasse qui, à l'examen aux rayons X, fournit le spectre de la dolomie pure. La pierre altérée, qui se présente sous la forme d'une poudre dont la couleur a légèrement viré au jaune, fournit un spectre identique. L'analyse chimique fait apparaître une sulfatation très importante et une augmentation faible mais notable de la silice (4,67 % au lieu de 3,97 %).

Il est très difficile de donner une explication d'ensemble de ces variations de teneurs en silice. Tout ce qu'on peut dire est que, parmi les échantillons que nous avons examinés, celui qui s'était le plus *appauvri* en silice était celui qui avait subi le plus le lessivage par l'eau de pluie, tandis qu'au contraire l'échantillon qui s'était le plus *enrichi* en silice au cours de l'attaque était à l'abri de la pluie.

L'hypothèse provisoire que nous formulons est donc qu'une migration de silice s'opère dans la pierre et qu'elle est facilitée par la présence d'humidité et, plus encore, d'eau de ruissellement; mais elle semble aboutir, suivant les cas, soit à un appauvrissement local, soit à une accumulation. Nous ignorons si elle joue un rôle dans le délitement de la pierre.

Enfin, tous les dosages que nous avons pratiqués dans la pierre altérée ou non altérée, exposée ou non exposée à la pluie, ont donné des résultats négatifs quant à la formation possible des nitrates. Nous sommes donc provisoirement amenés à conclure que le processus invoqué par Kauffmann a un caractère exceptionnel.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

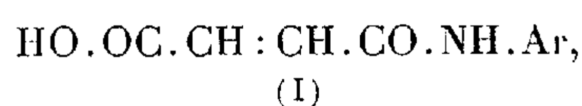
(1) J. KAUFFMANN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2395.

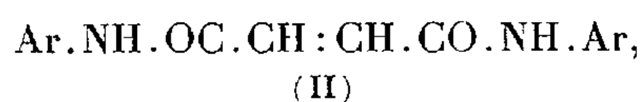
(2) J. POCHON et coll., *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 695; 226, 1948, p. 2188; 228, 1949, p. 438; 231, 1950, p. 1584; 248, 1959, p. 3644.

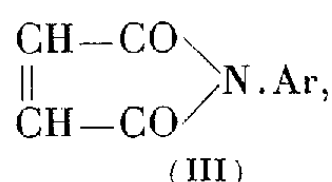
(*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

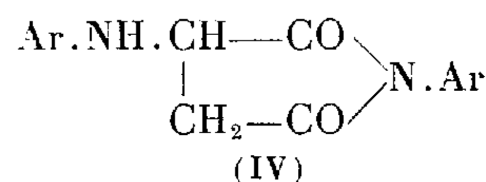
CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques arylmonoamides maléiques et fumariques et des arylimides N-aryl-aspartiques.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours des recherches chimiques et physiques sur les dérivés azotés des mono- et di-acides organiques ([1]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des mono- et di-amides maléiques N-arylées (I et II) et des composés apparentés [composée isomères fumariques, arylimides maléiques (III) et arylimides N-arylaspartiques (IV)].







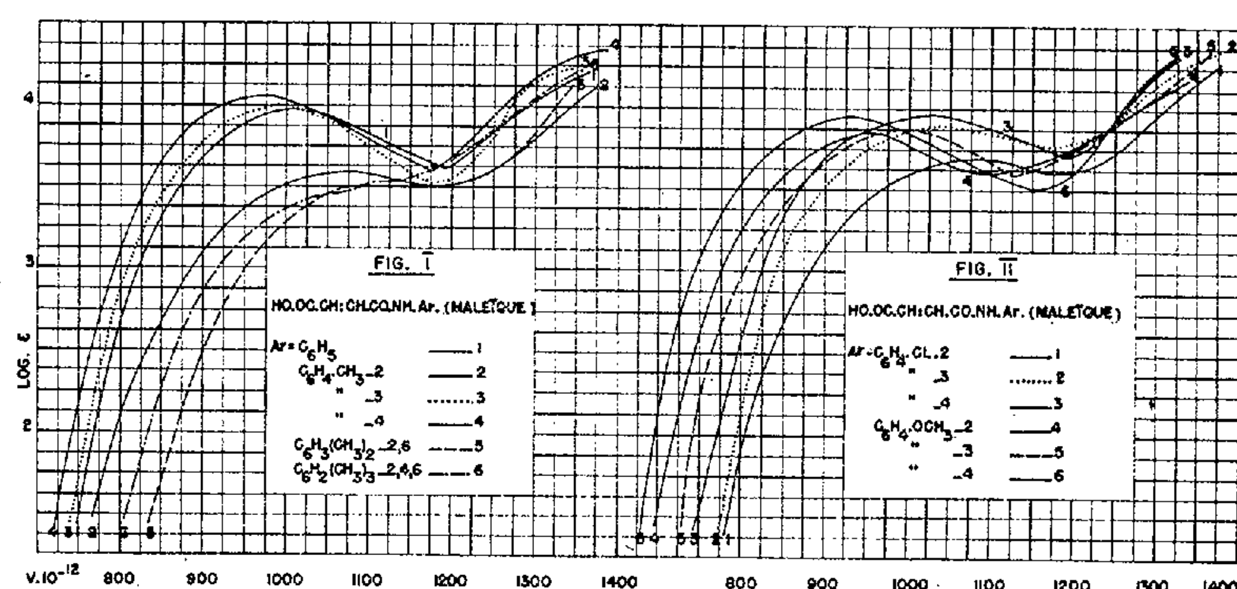


La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([2]) des *arylmonoamides maléiques* ou aryle = *phényle* [F 220°, 232° ([3]); prismes ([4])], *tolyle : ortho* (F 121°, 126° aig.), *méta* (F 172°, 186°; aig.) et *para* (F 213°, 227°; aig. jaune vert), *diméthyl*-2.6 *phényle* (F 178°, 186°; aig.), *triméthyl*-2.4.6 *phényle* (F 164°; aig.), *chlorophényle : ortho* (F 137°, 140°; aig. fines), *méta* (F 209°, 222°; aig. fines) et *para* (F 212°, 225°; aig. jaunâtres), *méthoxyphényle : ortho* (F 147°, 152°; aig. jaunes verdâtres), *méta* (F 168°, 172°; aig. ou tables) et *para* (F 195°, 212°; aig. jaune vert), *nitrophényle : ortho* (F 157°, 166°; *aig. jaune citron*), *méta* (F 207°, 233°; aig.) et *para* (F 206°, 232°; aig. jaune canari) et *carboxyphényle : ortho* [F 205°, 228° (déc.); aig.], *méta* [F 245°, 280° (déc.); feuillets jaunâtres] et *para* [F 252°, 285° (déc.); aig. jaunâtres], des *arylmonoamides fumariques* ou aryle = *phényle* (F 246°, 247°; aig. fines), *tolyle : ortho* (F 243°, 244°; aig.) et *méta* (F 199-200°; aig.), *diméthyl*-2.6 *phényle* (F 267°; aig. fines), *triméthyl*-2.4.6 *phényle* (F 281°; aig. fines) et *chlorophényle : ortho* (F 247°, 249°; aig.) et *para* (F 279°, 280°, aig.) et des *arylimides* N-*arylaspartiques* ou aryle = *phényle* (F 215°, 216°; aig. cotonneuses), *tolyle : ortho* (F 129°, 148°; aig.) et *para* (F 214°, 218°; aig. cotonneuses) et *métachlorophényle* (F 154°, 156°; aig.).

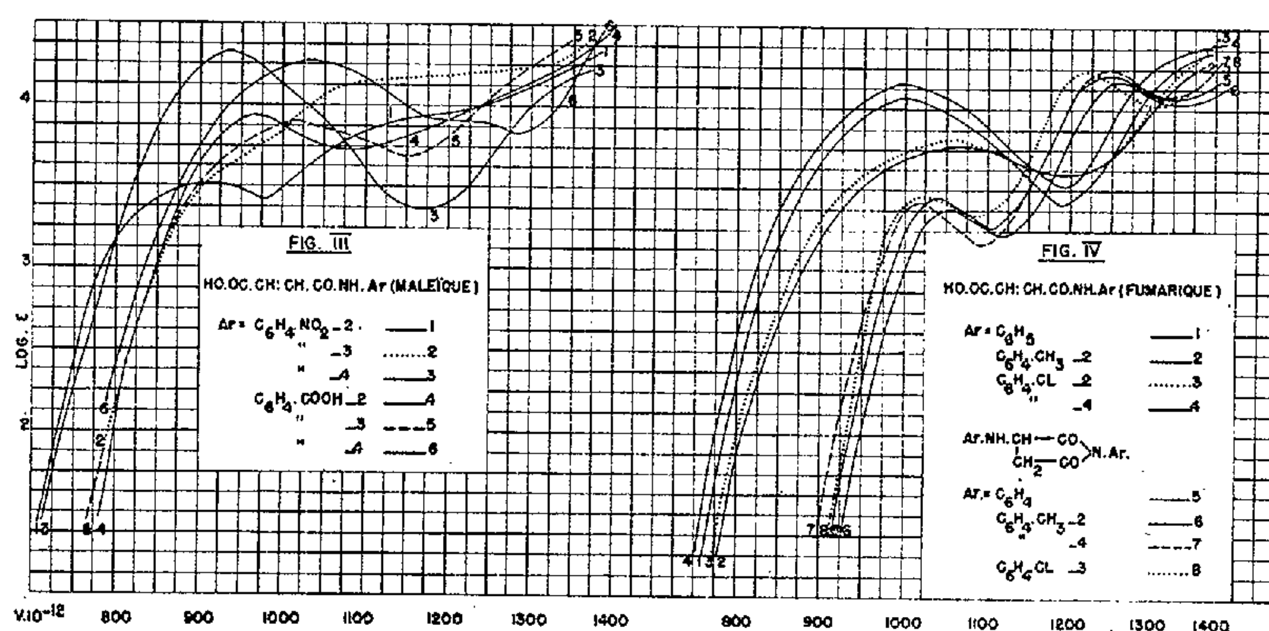
Les arylmonoamides maléiques ont été préparées suivant les méthodes habituelles d'acylation des arylamines et, en particulier, par traitement des arylamines avec l'anhydride maléique en milieu anhydre (éther, benzène) à froid ou à chaud (Rdt quantitatif). Par chauffage prolongé des arylmonoamides maléiques en solution dans l'alcool à 95 % on obtient, dans certains cas, à côté des composés fumariques isomères, des aryl-

imides N-arylaspartiques. Il est à noter que les arylmonoamides fumariques ont été obtenues, dans la plupart des cas, entre autres méthodes, par chauffage plus ou moins long des composés maléiques en solution dans un carbure aromatique anhydre (benzène, xylène, etc.) en présence ou en absence d'arylamine (5).

L'examen des courbes de ces substances montre que :



1° Les principales relations spectrales qualitatives (effet ortho anomal, effet stérique, etc.) entre les arylmonoamides maléiques sont identiques à celles constatées pour tous les N-acylarylamines étudiées et, en particulier, pour les N-benzoylarylamines, spectralement, voisines, du moins dans les cas étudiés, des N-crotonoylarylamines correspondantes (*fig.* 1, 2 et 3).



2° Le passage des N-benzoylarylamines aux arylmonoamides maléiques correspondantes, se traduit, en général, par un déplacement plus ou moins important de leur absorption vers le visible et, en plus, suivant le type spectral « aniline » ou « non aniline » (6) de l'arylamine, par un changement nul ou important de la forme de leur courbe, excepté le cas des *p*-nitro- et *p*-carboxyaniline où les modifications spectrales sont très faibles et n'affectent que la position du maximum principal (stabilité spectrale des chromophores *p*-NO_2-C_6H_4.NH- et *p*-HO.OC.C_6H_4.NH-).

La comparaison des spectres des $CH_3CH:CH.CO.NH.Ar$ (ou

C_6H_5.CO.NH.Ar) et des HO.OC.CH:CH.CO.NH.Ar montre que l'indice spectral de conjugaison (HO.OC | CH:CH.CO.NH.Ar) est, en général, fort et dépend du type spectral de l'arylamine.

3° Le passage des arylmonoamides maléiques aux composés fumariques isomères ne produit, du moins dans les cas étudiés, qu'une faible augmentation de la longueur d'onde et du log ε du maximum de leur bande principale A sans modification de la forme de leur courbe et de leurs principales relations spectrales qualitatives, en accord avec ce qu'on observe pour certains composés stéréoisomères (acides maléique et fumarique, oximes syn et anti, etc.) (*fig.* 4).

4° Le passage des arylmonoamides maléiques aux arylimides N-arylaspartiques correspondantes se traduit par une modification très profonde de leur absorption. Les courbes des arylimides N-arylaspartiques sont, comme il était à prévoir, voisines de celles des arylamines N-méthylées (ou arylamines) correspondantes (*fig.* 4).

Il est à noter que les spectres des arylmonoamides maléiques étudiées ici, très différents du point de vue de forme et de position des bandes, de ceux de N-*o*-carboxybenzoylarylamines correspondantes sont bien plus près du visible que les spectres de ces derniers composés. Les relations spectrales entre les N-crotonoyl-, N-benzoyl- et N-*o*-carboxybenzoylarylamines et arylmonoamides maléiques d'une part, et les effets spectraux (stérique, ortho anomal, limite, etc.) de la phénylation et de la vinylation en certaines positions de quelques chromophores complexes d'autre part, peuvent, dans une certaine mesure, contribuer à l'explication de la stabilité spectrale et de la stabilité en général du noyau benzénique [7].

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine d'extension des relations spectrales indiquées précédemment.

[1] *Bull. Soc. Chim.*, 1940, p. 766; 1942, p. 675; 1951, p. 220.

[2] Dans l'alcool à 95 % et aux concentrations, en général, N/1000 et N/10 000.

[3] Le premier nombre après le F indique le F lent et le second, s'il existe, le F instantané sur le bloc Maquenne. L'analyse élémentaire (C, H, O, N, etc.) de toutes les substances étudiées est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

[4] Tous les composés étudiés purifiés, en général, par cristallisation dans l'alcool à 95 % sont incolores sauf mention explicite du contraire.

[5] L'étude chimique approfondie de la transformation des dérivés maléiques en fumariques et de la structure des différents composés isomères fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

[6] En général, un dérivé de l'aniline C-substitué appartient au type spectral « aniline » ou « non aniline » si le substituant est transparent (alcoyle, halogène, hydroxyle, amino, etc.) ou « absorbant » (carboxy, nitro, etc.).

[7] Cette question sera développée dans un mémoire sur la structure des composés organiques d'après leur comportement spectral et physique en général.

GÉOLOGIE. — *Présence d'Oligocène supérieur sous le front des nappes alpujarrides au Nord-Est de Grenade (Andalousie).* Note (*) de MM. **Michel Durand Delga** et **Jean Magné**, présentée par M. Pierre Pruvost (1).

On admet, après les travaux de l'École hollandaise de H. A. Brouwer et ceux de M. Blumenthal, que les zones internes des Cordillères bétiques comprennent de bas en haut (2) les éléments tectoniques suivants :

a. les micaschistes épimétamorphiques de la Sierra Nevada;

b. l'enveloppe, probablement charriée, de gneiss, roches vertes et roches carbonatées de la « Mischungzone »;

c. les nappes alpujarrides, constituées par une sole de Cristallophyllien, des « phyllites » à gypse (Trias inférieur ?), surmontées de puissants calcaires et dolomies (Trias moyen et supérieur, Rhétien compris);

d. la nappe de Malaga, caractérisée par un Paléozoïque récent non métamorphique, des grès rouges du Permo-Trias et une série calcareuse comprenant du Jurassique, du Crétacé et de l'Éocène.

Le bombement, au Néogène, de l'anticlinal de la Sierra Nevada et l'érosion qui en a, par suite, dégagé le cœur, expliquent que, sur le flanc nord de ce pli, les éléments alpujarrides plongent vers le Nord. Sur environ 25 km, entre le Nord-Est de Grenade et le Nord-Ouest de Guadix, le Trias alpujarride, surmonté par le Bétique de Malaga (Dévono-Carbonifère et Permo-Trias), paraît s'enfoncer sous les calcaires, essentiellement liasiques, de la Sierra Arana.

Des levers effectués par M. Blumenthal et P. Fallot avaient conduit à penser (3) que ce chaînon liasique appartenait à la partie interne du Subbétique, dans laquelle se serait enfoncé, en tête plongeante, le Bétique plus interne (Alpujarrides et nappe de Malaga).

A 5-6 km en arrière de leur front, les Alpujarrides sont creusées par un certain nombre de fenêtres, découvertes jadis par R. W. Van Bemmelen (4): la série tectoniquement inférieure qui y apparaît est attribuée elle aussi au Subbétique. Elle est essentiellement constituée de calcaires blancs massifs, marmoréens, comportant des horizons toarciens à Harpocératidés. Des marnes du « Crétacé » et un « Flysch nummulitique », souvent dit lutétien (2), surmontent ce Lias et s'enfoncent sous le Trias de la nappe alpujarride.

L'attribution de ces niveaux tendres (qui admettent, dans la fenêtre du Pulpito, des conglomérats) au Crétacé ou à l'Éocène ne s'appuyait guère que sur des considérations de faciès. Toutefois R. W. Van Bemmelen a, dans sa thèse (4), donné la photographie d'une lame mince taillée dans des calcaires glauconieux qui, au Nord-Est de la « fenêtre du Puerto

Blanco », apparaissent sous le Trias, entre les km 257 et 258 de la route Grenade-Guadix. On y voit des Discocyclines, de petits Rotalidés et de nombreuses grosses Globigérines possédant un cachet éocène moyen-supérieur.

Nous avons pu établir qu'il existe en outre, dans ces assises marneuses, des termes oligocènes.

1. *Fenêtre du Puerto Blanco.* — Dans le talus sud de la route Grenade-Guadix, non loin du km 257,5, à hauteur de l'embranchement d'une petite route se dirigeant vers l'Ouest, affleurent des marnes roses. L'un de nous (M. D. D.), frappé de la ressemblance de cette formation avec certaines marnes oligocènes de la Dorsale rifaine (Maroc), en recueillit en 1959 un échantillon qui fournit (J. M.) une riche microfaune de l'Oligocène supérieur.

Le plancton domine ([4]) par le nombre des individus : *Globigerina venezuela na* Hedb. (tf), *Gl. dissimilis* Cush. et Berm. (tf), *Gl.* cf. *ampliapertura* Bolli (f), *Gl.* sp. (tf), *Globigerinoïdes* sp. (af), *Globoquadrina* sp. (ar). Le benthos l'emporte par la variété des espèces : *Gyroïdina girardana* var. *perampla* Cush. et Stainf. (ar), *G.* cf. *orbicularis* d'Orb. (ar), *Cibicides cicatricosus* (Schw.) (ar), *C. mexicanus* Nutt. (r), *C.* cf. *atratiensis* Tolm. (ar), *Anomalina* cf. *dorri*, Cole (r), *A.* sp. (r), *Planulina renzi* Cush. et Stainf. (r), *Stilostomella curvatura* var. *spinea* Cush. (ar), *Asterigerina* sp. (r), *Pullenia* cf. *quinqueloba* (Reuss) (r), *Uvigerina* sp. (r), *Trochammina globigeriniformis* (Park. et Jones) (r), *Dorothia asiphonia* (Andr.) (r), *Vulvulina spinosa* Cush. (r), *Cyclammina* sp. (r).

Cette association ne diffère de celles de l'Oligocène supérieur reposant sur le Bétique de Malaga ([6]) que par l'absence d'*Almæna*. Si l'on tient compte de cet argument — négatif — l'association ci-dessus n'appartiendrait pas à l'extrême sommet de l'Oligocène.

Il faut mentionner en outre, dans les marnes roses de la fenêtre du Puerto Blanco, la présence de rares *Globotruncana* remaniées dans l'Oligocène, mais qui témoignent de l'existence de Crétacé supérieur dans cette unité.

2. *Fenêtre du Puerto de la Mora.* — Située au Sud-Ouest de la précédente, cette fenêtre montre, à sa bordure nord-est, le long d'une route forestière, des marnes que P. Fallot échantillonna au printemps 1960.

Leur microfaune, mal conservée, est analogue à la précédente : *Globigerina venezuelana* (f), *Gl. dissimilis* (af), *Gl.* cf. *opima* (Bolli) (ar), *Gl. ampliapertura* (ar), *Globoquadrina* sp. (ar); *Gyroïdina* cf. *girardana* (Reuss) (ar), *Osangularia mexicana* (Cole) (r), *Planulina renzi* (af), *Anomalina* cf. *dorri* et *A. illingi* (Nutt.) (r), *Cibicides* cf. *cicatricosus* (r), *C.* sp. (r), *Nonion* sp. (r), *Stilostomella* sp. (r), *Uvigerina* sp. (r), *Glomospira* sp. (ar), *Vulvulina spinosa* (r), *Involutina* sp. (tr), *Cyclammina* cf. *cancellata* Brady (r).

Il s'agit encore d'Oligocène.

Conclusion. — Le mouvement final des nappes alpujarrides est donc postérieur au dépôt d'assises de l'Oligocène supérieur, qui apparaissent, à 5 km en arrière de leur front, dans les fenêtres situées au Sud de la Sierra Arana.

Il est difficile d'admettre, avec l'École du Professeur Brouwer, qu'il s'agit du *rejeu tardif* de nappes mises en place pour l'essentiel, au Mésozoïque : notion purement théorique que n'appuye aucun fait déterminant.

Rappelons qu'au Sud et à l'Est de la Sierra Nevada, des formations post-orogéniques surmontent les diverses unités bétiques internes. Leur base a été longtemps attribuée à l'Éocène (J. Westerweld, 1929; W. H. Hetzel, 1923). Les microfaunes livrées par ces assises témoignent, en réalité, de leur âge miocène supérieur (P. Fallot, L. Solé et G. Colom, 1950; M. Durand Delga et J. Magné, 1958). On ne peut donc, évidemment, se baser sur ces formations pour fixer un âge anté-éocène aux charriages alpujarrides.

M. Blumenthal et P. Fallot (3) ont aussi supposé que le mouvement des nappes alpujarrides avait pu débuter tôt dans le Nummulitique pour *se poursuivre*, dans les régions frontales, jusqu'àprès le Lutétien (les microfaunes mentionnées plus haut permettraient de dire maintenant : jusqu'à l'aurore du Miocène).

Mais rien ne s'oppose à admettre que les charriages alpujarrides soient, *dans leur ensemble*, postérieurs au dépôt de formations marines de l'Oligocène supérieur. A ce titre, les faits rapportés plus haut seraient en contradiction formelle avec les idées jusqu'ici admises sur l'échelonnement dans le temps, du Crétacé à la fin du Miocène, des phénomènes orogéniques des Cordillères bétiques, qu'on supposait migrer des zones internes vers les zones externes.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) La présente Note devait être co-signée par M. P. Fallot, responsable d'une partie des faits de terrain et qui approuvait l'interprétation ici proposée. Survenue avant la rédaction du texte, sa mort n'a malheureusement pas permis de placer son nom en tête des auteurs (P. P.).

(2) P. Fallot, *Est. géol.*, n° 8, Madrid-Barcelone, 1948, p. 83-172.

(3) M. Blumenthal et P. Fallot, *Mém. Soc. esp. Hist. nat.*, 17, 1935, p. 1-74.

(4) R. W. Van Bemmelen, *Bijdrage tot de geologie der betische ketens in de provincie Granada* (*Thèse*, Delft, 1927).

(5) Les abréviations mises entre parenthèses signifient : tf, très fréquent; f, fréquent; af, assez fréquent; ar, assez rare; r, rare; tr, très rare.

(6) J. Didon, M. Durand Delga, J. M. Fontboté, Y. Peyre et J. Magné, *Notas y Com. Inst. geol. y min. España*, 1960 (sous presse).

GÉOPHYSIQUE. — *Sur une polarisation sélective remarquable des courants telluriques enregistrés à Garchy.* Note (*) de M. **Hugo Fournier**, présentée par M. Jean Coulomb.

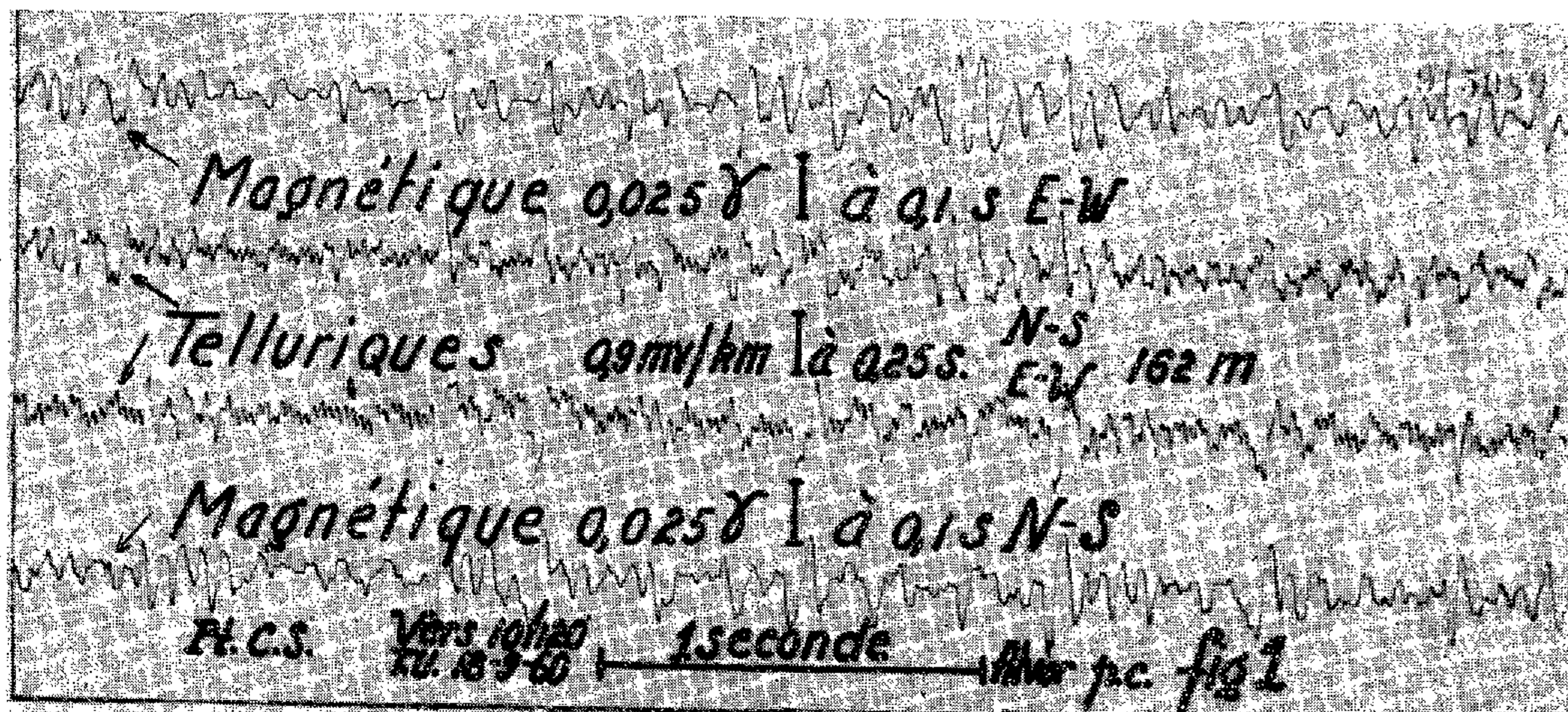
A Garchy, les courants telluriques de période « moyenne », comprise entre quelques dixièmes de seconde et un petit nombre d'heures, sont très nettement canalisés dans une direction approximativement Nord-Sud. Le fait remarquable est que cette polarisation tellurique s'évanouit du côté des courtes périodes comme des longues.

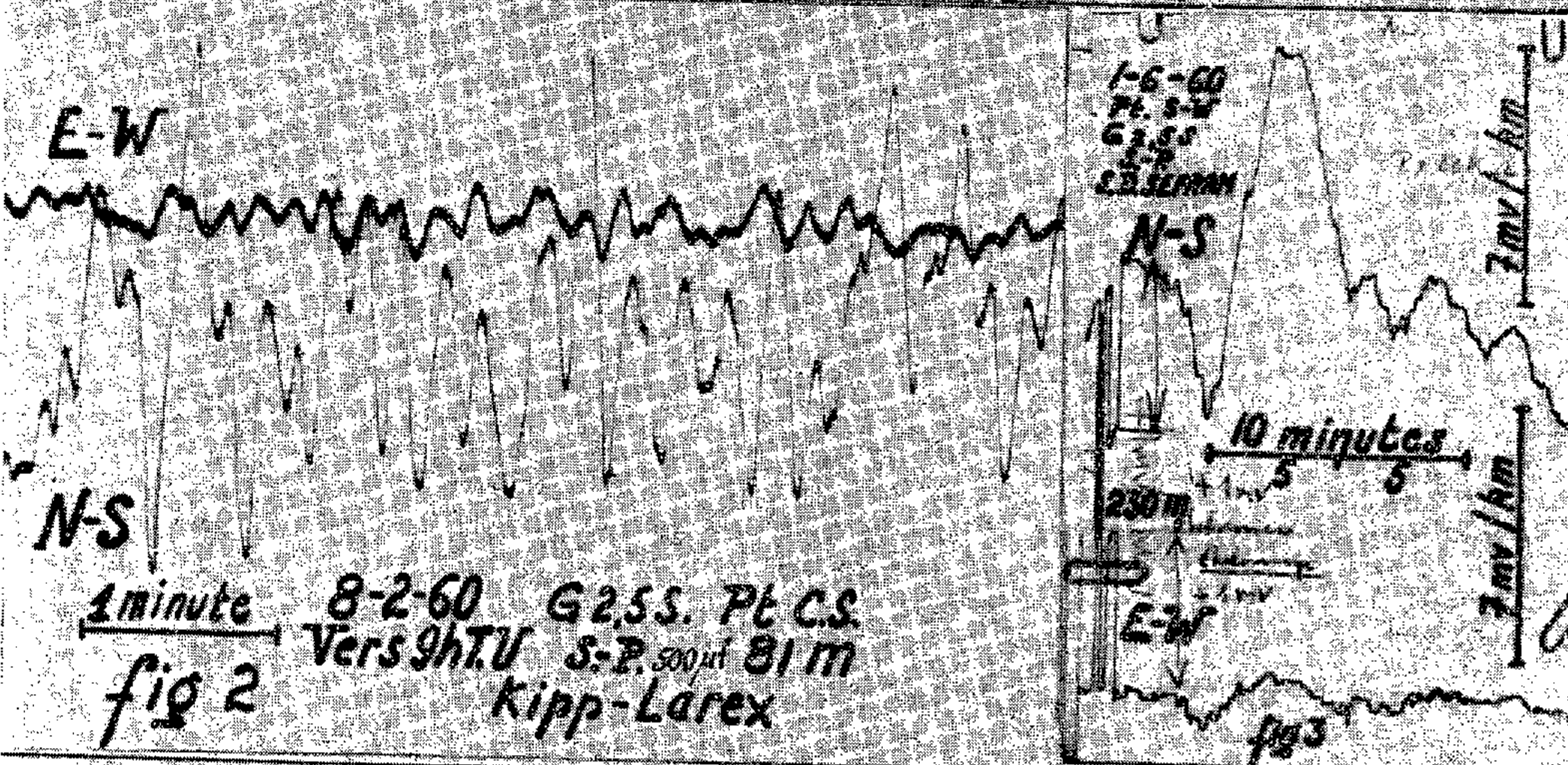
Pour expérimenter une technique nouvelle de prospection tellurique, Mohammad Fatemi avait procédé, durant l'été de 1960, à quelques enregistrements telluriques dans le voisinage de la Station Géophysique du Nivernais du Centre d'Études Géophysiques. Les deux lignes étaient orthogonales. La période des deux galvanomètres Schlumberger-Picard était de 2,5 s. Des condensateurs de 100 μF étaient insérés sur les lignes. Dans ces conditions, les enregistrements obtenus, nettement sélectifs, concernaient la bande de périodes s'étendant approximativement de 15 à 30 s. Or, il apparaissait que les deux courbes étaient pratiquement identiques, à un coefficient de proportionnalité près, comme si on les avait enregistrées sur une ligne tellurique unique, équipée de deux galvanomètres de sensibilités différentes. Cette constatation conduisait évidemment à penser que la direction du champ tellurique était quasiment invariable.

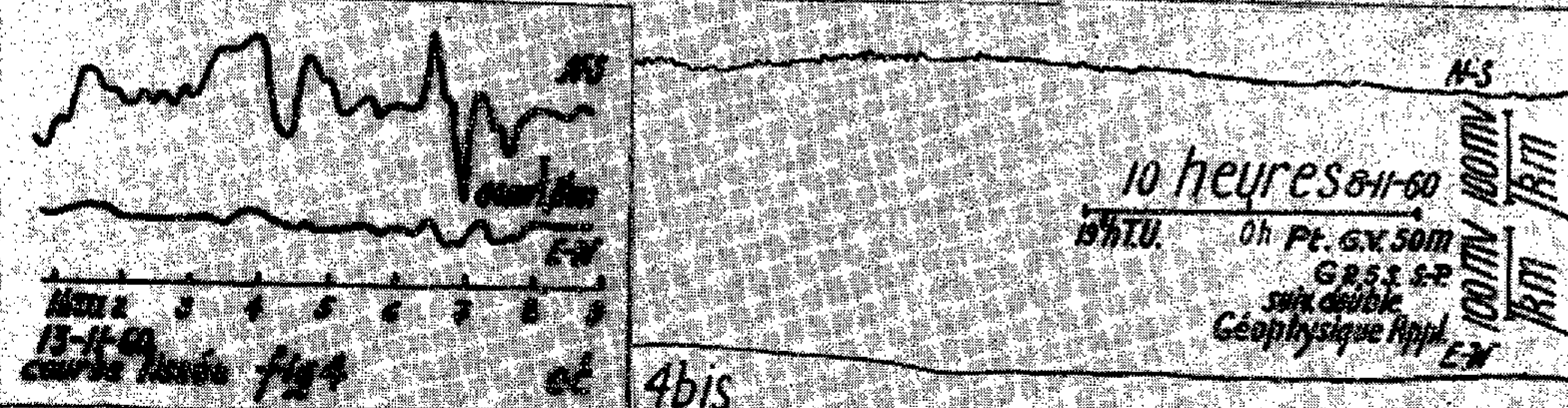
J'ai tenu à confirmer le fait de façon indiscutable, et à rechercher, en outre, si ce phénomène de polarisation était général, pour toutes les périodes. En reprenant d'abord le dispositif de Fatemi et en procédant par tâtonnement systématique, je parvins à implanter deux lignes orthogonales suivant des azimuts correspondant respectivement à un maximum et à un minimum d'amplitudes. Il s'est trouvé que ces deux azimuts préférentiels étaient approximativement les directions Nord-Sud et Est-Ouest géographiques. Le rapport des amplitudes Est-Ouest et des amplitudes Nord-Sud était toujours très petit, parfois quasiment nul, mais semblait varier assez régulièrement au cours de la journée comme si l'azimut de polarisation oscillait régulièrement de part et d'autre d'une position moyenne.

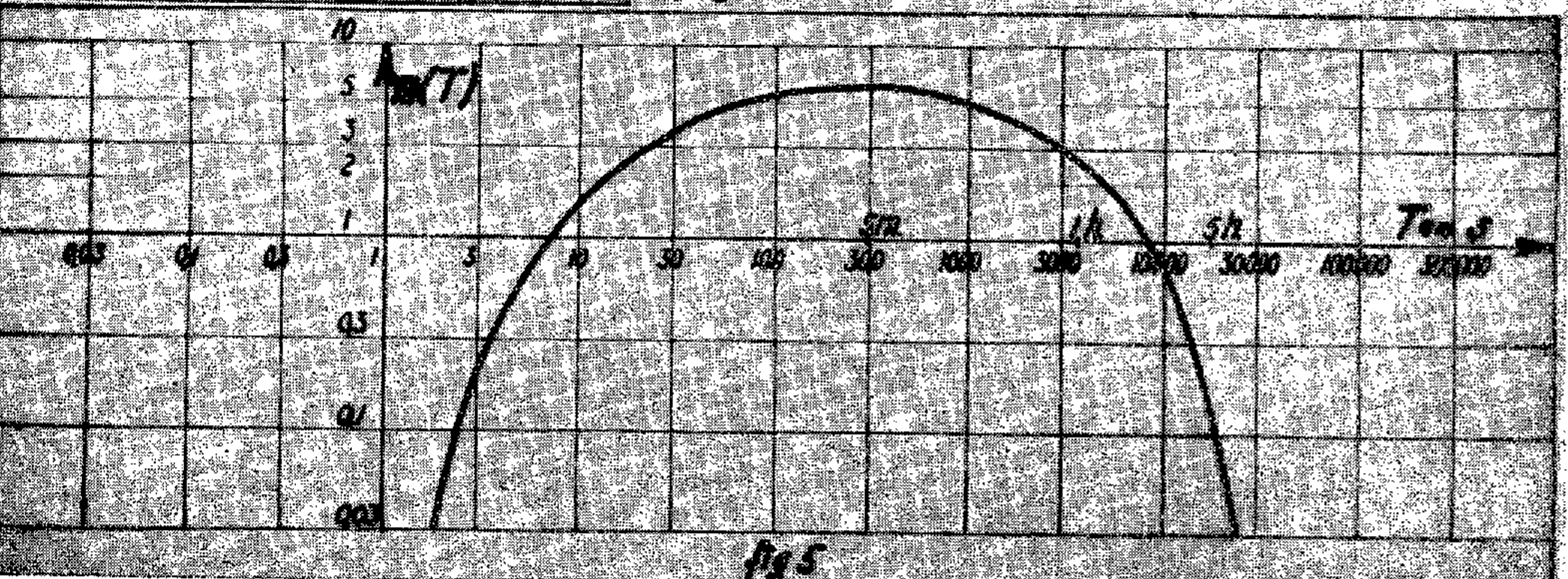
Pour rechercher si la polarisation présentait un caractère sélectif, je n'ai pas utilisé moins de 16 lignes différentes, d'orientations diverses. Je ne reviens d'ailleurs pas sur des détails de technique, donnés antérieurement [1]. Les périodes ou pseudo-périodes s'échelonnent entre 0,025 s et 72 h, correspondant à un « intervalle » de 10^7.

La figure 1 se rapporte à une bande passante de 0,025 à 0,20 s. On n'y voit aucune trace de polarisation. La polarisation apparaît nettement sur la figure 2, dans la bande des 15 à 30 s. Elle est plus accentuée encore


Magnétique 0,025 γ I à 0,1 s E-W
Telluriques 0,9 mv/km I à 0,25 s. N-S E-W 162 m
Magnétique 0,025 γ I à 0,1 s N-S
Pt. C.S.
1 seconde
fig 1


E-W
N-S
1 minute
8-2-60
Vers 9h T.U
G 2,5 s. Pt C.S.
81 m
Kipp-Larex
fig 2
N-S
10 minutes
250 m
E-W
fig 3


N-S
E-W
fig 4
4bis
10 heures 8-11-60
Géophysique Appl.


fig 5

aux alentours de 5 mn (*fig.* 3). Dans un enregistrement lent (*fig.* 4), faisant apparaître des périodes de l'ordre de l'heure, un certain degré de polarisation se manifeste encore. Il n'en reste rien sur la figure 4 *bis*, quand il s'agit de pseudo-périodes supérieures à quelques heures. Je signale, dans le même ordre d'idées, le gros orage magnétique des 12 et 13 novembre 1960, accompagné d'une très belle aurore boréale. Le champ tellurique atteignit 400 mV/km, c'est-à-dire 200 fois son ordre de grandeur normal. Cet orage m'a permis d'enregistrer des périodes allant de 20 s à 2 h et de confirmer les observations rapportées plus haut.

Il ne s'est agi jusqu'ici que de constatations de caractère qualitatif. Une étude statistique permet d'apporter quelques précisions numériques. Étant donné deux oscillations correspondantes Nord-Sud et Est-Ouest, de période T, je forme le rapport de leurs amplitudes respectives. Pour chaque valeur de T, j'obtiens pour ce rapport plusieurs dizaines de valeurs, très grandes souvent, mais qui ne descendent pas au-dessous d'un certain minimum m (T). La figure 5 représente en coordonnées bilogarithmiques, la fonction m (T). Autrement dit, à chaque rapport d'amplitude individuellement calculé, correspond un point figuratif qui est situé parfois sur la courbe, mais le plus souvent au-dessus, ou très au-dessus. La courbe de la figure 5 représente la frontière inférieure de ce nuage de points figuratifs.

En résumé, la polarisation devient sensible pour des périodes de 5 s. Elle présente la plus grande netteté vers 5 mn et cesse d'être appréciable pour des périodes de l'ordre de 3 h.

Il apparaît donc que les courants telluriques sont fortement canalisés dans la région de Garchy. Ce phénomène de canalisation n'est pas nouveau; par exemple on le constate nettement dans la vallée du Rhin, entre Vosges et Forêt Noire. Le fait digne de remarque réside dans le caractère sélectif de la polarisation. La canalisation n'entre pas en ligne de compte dans les couches superficielles du sol où circulent les courants de période relativement courte. Elle n'a pas lieu non plus dans les couches profondes, où circulent les courants de période longue. C'est un effet des zones intermédiaires de l'Écorce Terrestre.

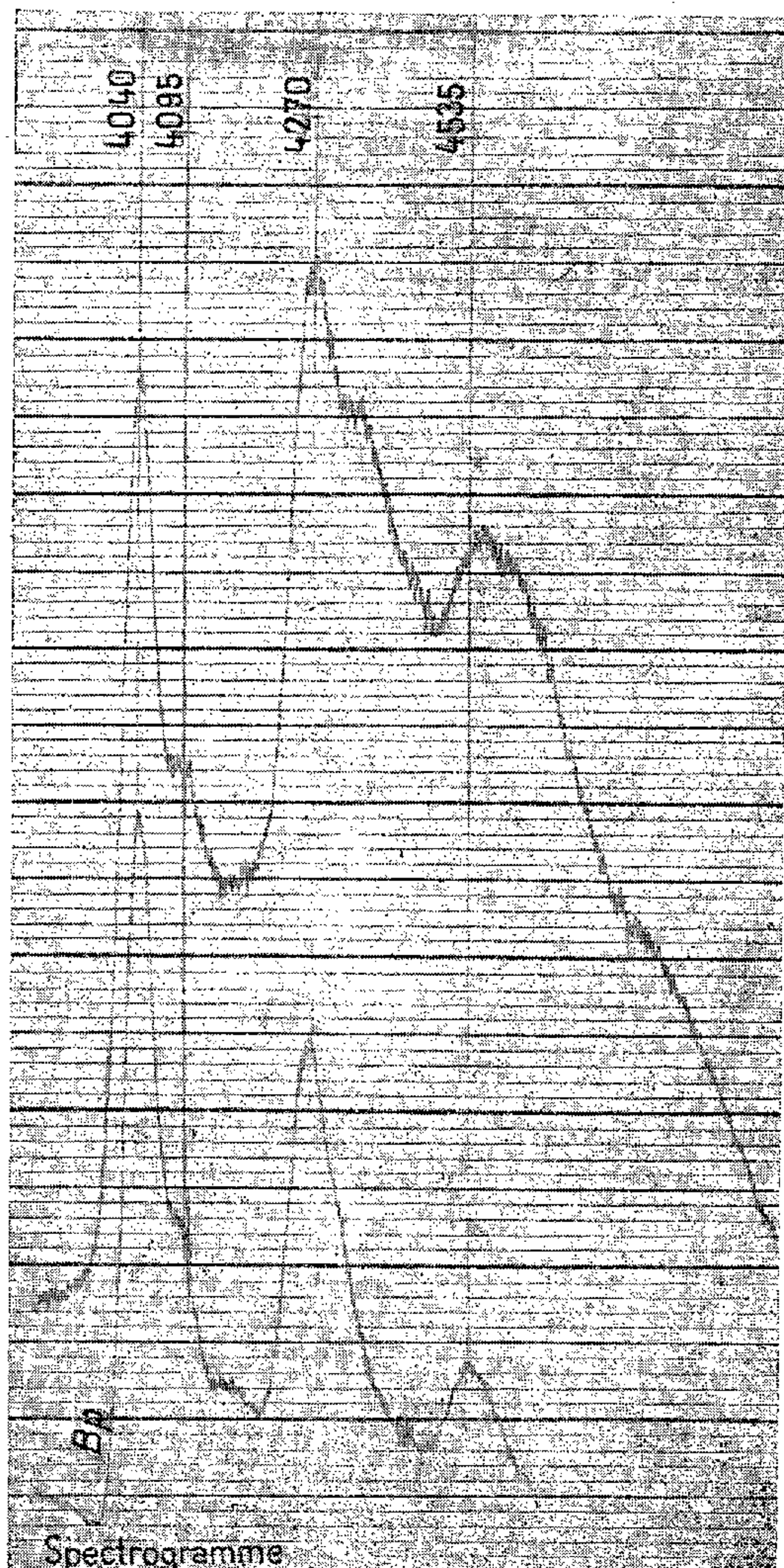
(*) Séance du 16 janvier 1961.
(1) H. FOURNIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 671 et 962.

(*Station Géophysique du Nivernais, Garchy, Nièvre.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Recherche du benzo-3.4 pyrène dans les sables vaseux marins des régions côtières de la Manche et de l'Atlantique.* Note (*) de M. **Lucien Mallet** et Mme **Le Theule**, présentée par M. Jacques Bourcart.

A la suite de leurs recherches chimiques, chromatographiques et spectrographiques du benzo-3.4 pyrène, les auteurs apportent les résultats des dosages effectués sur des sables vaseux de la Manche et de l'Atlantique.

Dans de précédentes publications, Société de Médecine légale ([1]), Académie de Médecine ([2]), l'un de nous, Lucien Mallet, avait attiré l'attention sur la pollution des milieux marins par les hydrocarbures cancérogènes du type benzo-3.4 pyrène, capables de contaminer la faune et plus particulièrement les mollusques comestibles.



Spectrogramme avec benzo-3.4 pyrène témoin
Port vieux de Douarnenez (171 μg % de benzo-3.4 pyrène).

Rattachant cette contamination aux apports fluviaux et portuaires, nous avons porté nos investigations en quelques points sur les sables vaseux des côtes de la Manche et de l'Atlantique.

La pollution des milieux marins par les hydrocarbures relève d'assez nombreux facteurs dont les uns sont apparents et d'autres beaucoup plus difficiles à déceler. Parmi les premiers c'est évidemment le rejet à la mer des produits comburés par les navires motorisés.

Les autres sources d'hydrocarbures proviennent :

1° des rejets de produits incomplètement brûlés des centres de raffinage du pétrole, échelonnés près des côtes ou plus ou moins haut en amont des rivières (type ceux de la vallée de la Seine);

2° des industries utilisant la houille ou le pétrole pour des produits chimiques de base et des matières plastiques et colorantes;

3° les usines et fours produisant la chaux et qui s'échelonnent sur le trajet de nombreuses rivières à terrasses calcaires;

4° les hauts fourneaux, les usines à gaz, les industries de carbures de calcium, pour ne citer que quelques-unes.

Ces centres industriels déversent ainsi dans les rivières des produits goudronneux contenant toute une série d'hydrocarbures dont certains sont cancérogènes :

tels le benzo-3.4 pyrène;

les dibenzanthracènes;

le crysène;

le méthylanthracène-10;

des dérivés azotés comme la diméthylbenzacridine.

Les analyses des vases que nous avons pu faire en certains points de la Manche et de l'Atlantique font apparaître une présence parfois importante d'hydrocarbures cancérogènes, en particulier du benzo-3.4 pyrène, qui a surtout été recherché.

Dosages de vases.

100 g de sables vaseux contiennent :

I. *Revers Nord du Canal terminal de la rivière : Orne :*
0,104 g de goudron;
1,5 mg de benzo-3.4 pyrène.

II. *Sables provenant de Cancale, près du Parc à huitres :*
1,5 μg de benzo-3.4 pyrène.

III. *Plage banale de Paramé :*
0,05 μg (ordre de grandeur) de benzo-3.4 pyrène.

IV. *Sables vaseux de Roscoff :*
Estuaire de la Penzé : benzo-3.4 pyrène non décelé;
Saint-Efflam : benzo-3.4 pyrène non décelé;
Ile de Batz : benzo-3.4 pyrène non décelé.

V. *Rade de Brest :*
15 μg de benzo-3.4 pyrène.

VI. *Vieux port de Douarnenez à l'Est :*
171 μg de benzo-3.4 pyrène.

VII. *Sables à l'embouchure d'une petite rivière, celle du Port Ru (près de Douarnenez) :*
75 µg de benzo-3.4 pyrène.

VIII. *Embouchure de la Loire :*
15 µg de benzo-3.4 pyrène.

IX. *Plages de Royan près du fleuve :*
0,1 µg de benzo-3.4 pyrène.

X. *Corniche de Vallières :*
7 µg de benzo-3.4 pyrène.

XI. *Sables vaseux d'Arcachon :*
Arguin-Bassin d'Arcachon : benzo-3.4 pyrène non décelé;
Pilat-Plage : benzo-3.4 pyrène non décelé;
Camp américain : 5 µg de benzo-3.4 pyrène;
Le Boucot : benzo-3.4 pyrène; traces indosables;
Bernett : benzo-3.4 pyrène : traces indosables;
Les Hosses (1) : 0,1 µg de benzo-3.4 pyrène;
Les Hosses (2) : 5 µg de benzo-3.4 pyrène;
Mapouchet : benzo-3.4 pyrène non décelé;
La pointe de Cargre : 0,1 µg de benzo-3.4 pyrène;
La Sasleyre : 20 µg de benzo-3.4 pyrène;
La Matelle : 7 µg de benzo-3.4 pyrène.

La présence du goudron et du benzopyrène pour les quelques points que nous avons relevés apparaît très irrégulière. La substance très abondante en Baie de Seine, est plus pauvre au-delà de l'estuaire de la Rance et dans la région de Cancale. Elle est importante à Douarnenez, elle apparaît faible au voisinage de l'estuaire de la Gironde et est nulle dans la région de Roscoff, assez importante dans la rade de Brest et de l'embouchure de la Loire.

Relativement peu importante dans les étangs d'Arcachon, sauf cependant en quelques points au voisinage des parcs en rapport sans doute avec l'utilisation du goudron dans les collecteurs.

Il est vraisemblable que l'*imprégnation parallèle de la faune fixée devra suivre celle des rivages.*

Ces recherches ne constituent que quelques coups de sonde. Il y a lieu actuellement de procéder à une étude plus méthodique et circonscrite.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
(1) *Ann. Méd. Lég.*, n° 2, mars-avril 1960.
(2) *Acad. Méd.*, 144, n°s 13-14, 1960.

(Laboratoire de l'Institut de Médecine légale,
Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police de Paris.)

MÉTÉOROLOGIE. — *Le clinomicrobarographe et la prévision des vents de sable.*

Note (*) de M. **Yves Rocard**, transmise par M. Francis Perrin.

Un clinomicrobarographe — appareil mesurant des différences de pression au sol sur un intervalle de quelques centaines de mètres donc, finalement donnent le gradient de pression — sensible à des gradients de l'ordre de quelques baryes par kilomètre, peut donner localement un préavis de quelques heures sur l'établissement des vents au sol.

Depuis quelques années, nous avons fait réaliser et mettre en service par le Commissariat à l'Énergie Atomique des microbarographes sensibles et susceptibles d'enregistrer les explosions aériennes à grande distance. Il est apparu que ces appareils pouvaient parfois donner une contribution locale mais précise à la prévision du temps. Nous avons notamment attiré l'attention sur des oscillations de pression de période voisine de 7 mn qui, en pays plat tout au moins, révèlent le passage d'un front froid sur la station [1].

Nous avons depuis quelques mois réalisé une combinaison qu'on pourrait appeler clinomicrobarographe, fournissant la différence des pressions atmosphériques entre des points espacés par exemple de 500 m Nord-Sud et Est-Ouest. Chaque différence fournit en somme $\partial P/\partial x$ ou $\partial P/\partial y$ (P, pression atmosphérique; x et y, deux coordonnées horizontales rectangulaires), l'ensemble des deux mesures permettant de construire le vecteur $\partial P/\partial n$, gradient de pression dans le plan horizontal. On craignait au début que les mesures ne soient pas significatives et soient envahies de fluctuations. En réalité, il n'en a rien été et dans des montages où nous ne laissons passer que les composantes de période plus longue que 1 mn environ, le gradient mesuré de la sorte (par la différence de pression sur 500 m) est en général plus stable que la pression elle-même. Autrement dit, la pression monte et baisse en déplaçant ses surfaces de niveau, mais en général sans les déformer trop vite.

Les observations qu'on peut faire dans le cas de changement de temps n'en sont que plus intéressantes :

1° A partir d'un temps calme et d'un $\partial P/\partial n$ stable, on voit parfois s'amorcer une oscillation de 7 mn mais ne durant pas plus d'une période et demie : c'est visiblement l'instabilité verticale de l'air qui commence à attaquer le dispositif par un côté mais qui ne donne aucun effet sur le gradient une fois que tout l'air de la zone s'est mise en mouvement.

2° En présence d'un vent notable, l'appareil montre des fluctuations relativement rapides (période : 1-2 mn) qui s'interprètent par la turbulence du vent : à ΔP mesuré sur 500 m correspond $\rho(\Delta u^2)/2$ (ρ, densité de l'air), Δu^2 étant une variation du carré de la vitesse du vent qui se rapproche

de $\Delta u/u \sim 0,1$ à 0,15, u étant la vitesse moyenne du vent, projetée dans une direction.

3° Par temps encore calme, on voit parfois paraître des oscillations de l'ordre de 120 à 150 baryes d'amplitude sur 500 m et de période de l'ordre de 1 h à 1 h 1/4. Autrement dit, on a alors avec le temps t en secondes,

$$\Delta P = 150 \sin\left(\frac{2\pi t}{4\,000}\right) \qquad \text{pour} \quad \Delta x = 5.10^4 \text{ cm}.$$

Or, dans tous les cas où nous avons observé ce phénomène sur un appareil installé au Sahara, il était annonciateur d'un vent de sable survenant 4 ou 5 h après.

On peut en fait montrer que ce genre d'oscillation traduit une mise en mouvement des masses d'air avec une turbulence s'installant *dans le sens vertical.*

Soit, en effet, l'équation hydrodynamique du mouvement, compte tenu de l'accélération de Coriolis due à la rotation terrestre, au moins sur l'axe Nord-Sud :

$$\rho \frac{du}{dt} + 2\omega\rho V \sin\theta = \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{150}{5.10^4} \quad \text{baryes/cm},$$

$$\omega = \frac{2\pi}{24.3\,600} = \text{fréquence angulaire de la rotation terrestre},$$

$$\theta = \text{angle de latitude (26° environ)}.$$

Si le terme de Coriolis était prépondérant il donnerait une valeur de la vitesse latérale du vent tout à fait excessive (160 m/s).

Ce terme est donc négligeable. Donc $\partial P/\partial x = 150/50\,000$ traduit une accélération des masses d'air qui vaut

$$\frac{du}{dt} = 2,3 \text{ cm/s}^2$$

et qui reste de même signe et a une valeur en moyenne $2/\pi$ fois ce maximum pendant 2 000 s. On en tire pendant environ 2 000 s $\Delta u = 46$ m/s.

Une telle vitesse de 46 m/s créée à partir de zéro en une demi-heure environ serait obtenue en suivant l'air dans son mouvement supposé rectiligne.

Or, l'expérience montre qu'un anémomètre au point fixe ne donne pas à ce moment-là des vitesses aussi énormes que 46 m/s. L'interprétation du résultat trouvé est certainement tout autre.

Dans $\rho(du/dt)$, on a le terme $\rho(\partial u/\partial t)$ et le terme $\rho u(\partial u/\partial x)$ ou $(\rho/2)\,\partial u^2/\partial x$. On peut penser à des régimes de vent à peu près stationnaires, où la vitesse en un point fixe varierait peu au cours du temps ($\partial u/\partial t$ négligeable) et où l'on aurait de grosses variations de place en place. On a une image de cette situation sur mer quand des risées surviennent après le calme plat : il est visible que le vent *monte* et *descend*, ne venant lécher la mer que de place en place, et laissant la surface immobile dans les intervalles.

Dans un tel régime on aurait, avec le $\partial P/\partial x$ que nous considérons ici

$$\rho\frac{\Delta u^2}{2}=\frac{\partial P}{\partial x}\Delta x=\Delta P=150,$$

qui nous donne $\Delta u^2=32.10^4$ (en centimètres par seconde) sur 500 m de distance, ou, en mètres par seconde :

$$\Delta u^2=23 \quad \text{pour } 500 \text{ m}.$$

Une vitesse qui varierait de 3 m/s à 5,7, ou de 4 m/s à 6,2, ou de 5 m/s à 7 m/s sur 500 m répond à cette situation et se trouve en outre tout à fait vraisemblable et compatible avec les mesures de vent faites dans ces circonstances. Cette situation est possible si au bout des 500 m (par exemple) le vent monte ou descend. La valeur du gradient $\partial P/\partial x$ mesurée sur un petit intervalle, quand elle est très grande vis-à-vis de sa valeur météorologique (disons pour Δx = 100 km), est donc l'indice d'un échange important de masses d'air dans le sens vertical. Un vent qui changerait beaucoup de direction dans le sens horizontal donnerait d'ailleurs le même effet sur $\partial P/\partial x$, mais ce n'est pas ce phénomène qui se produit comme le montre l'étude de l'autre axe de l'appareil.

Quand on assiste au début d'un tel phénomène, on peut admettre qu'il demande quelques heures pour se voir suivi d'un vent assez violent. Si l'on est au désert, ce vent prend l'aspect d'un vent de sable très gênant pour l'aviation, pour les missions dispersées, etc. Il semble donc qu'avec le *clinomicrobarographe* proposé, réalisé à l'échelle de 500 m indiquée, qui n'est d'ailleurs qu'un ordre de grandeur — il faut sans doute une distance simplement petite devant l'épaisseur de la troposphère — on dispose d'un appareil capable de donner une véritable prévision locale de l'arrivée du vent de sable dans un site donné.

Bien entendu, une longue période d'épreuve dans des conditions variées s'impose pour mieux préciser ce qu'on peut attendre d'un tel engin.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Relations entre l'ozone et la pollution atmosphérique.* Note (*) de Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Jean Coulomb.

Des mesures de la composition de l'air à Paris et à Los Angeles ont montré que la circulation automobile a des résultats inverses dans ces deux agglomérations; à Paris, l'ozone est complètement détruit au niveau du sol, à Los Angeles il se forme en abondance. Cette différence s'explique par le fait que la teneur de l'air de Paris en peroxyde d'azote n'atteint pas la concentration nécessaire à la formation photochimique d'ozone à partir des gaz d'échappement des voitures. On montre aussi qu'aux étages élevés des immeubles, l'ozone provenant des hautes couches de l'atmosphère n'est que partiellement détruit.

Depuis la réalisation de notre ozonomètre enregistreur ([1]) en 1952, nous avions constaté la faible teneur en ozone de l'air que nous prélevions au laboratoire, que la prise d'air soit placée sur le quai Branly ou dans la cour de l'immeuble. C'est ainsi qu'en 1952, nous voyions nettement les heures de circulation automobile intense (midi et 18 h) correspondre à des teneurs décroissantes en ozone. Nous en avions conclu que les gaz d'échappement des voitures détruisaient l'ozone de l'air car l'ozone est connu pour être un oxydant et se fixer facilement sur les liaisons éthyléniques présentes dans les carburants non brûlés.

Cependant des chimistes de Los Angeles publiaient en 1952 un travail ([2]) annonçant des teneurs très importantes de l'air en ozone pendant les périodes où la ville est noyée dans ce mélange de brume et de fumée connu sous le nom de « smog ». L'étrangeté de ce résultat amena la création d'un groupe d'études qui confirma, après de nombreuses recherches, l'augmentation de la teneur en ozone pendant le « smog » et en trouva l'origine dans les gaz d'échappement des voitures.

Nos propres observations étant en sens inverse, nous avons voulu les reprendre et examiner de plus près la teneur en ozone de l'air à Paris à diverses hauteurs au-dessus du sol, en les comparant aux résultats obtenus à notre station de campagne du Val-Joyeux située à 30 km de Paris.

L'appareil installé d'abord quai Branly, avec prise d'air sur le quai à 2,50 m au-dessus du niveau de la rue, ne put déceler aucune trace d'ozone; il arrivait même que l'instrument indique une polarisation inverse de la cellule électrochimique, ce qui correspond apparemment à la présence de réducteurs dans l'air aspiré. Cet essai a été fait à diverses périodes de l'année, printemps, été, automne en 1960 et a toujours été négatif. Il y a donc eu diminution notable de la teneur en ozone depuis 1952 sur le quai Branly puisqu'à cette époque, il était tout de même possible de faire des mesures.

Nous avons alors installé l'appareil en deux points de Paris, convenables pour leur élévation au-dessus du sol :

1° le premier étage de la Tour Eiffel, 57 m au-dessus du sol, du 2 au 4 et du 14 au 16 novembre 1960;

2° un balcon du 10e étage, quai Louis-Blériot, hauteur 30 m au-dessus du sol, du 17 au 21 novembre 1960.

Dans les deux cas, nous avons observé des concentrations très élevées en ozone, surtout à la Tour Eiffel où nous avons atteint $17,3.10^{-8}$ le 3 novembre à 11 h 40, soit des valeurs que nous n'avions jusqu'ici observées qu'en haute montagne [3]; les mesures de nuit retombent à des concentrations faibles analogues à celles observées de jour comme de nuit à la station du Val-Joyeux; il est à noter que les jours où nous avons mesuré ces fortes concentrations, l'ozonomètre du Val-Joyeux a indiqué des valeurs courantes, de l'ordre de 0,1 à $0,5.10^{-8}$.

Nous voyons donc que la destruction de l'ozone observée au niveau de la rue n'atteint que partiellement les étages élevés des immeubles d'habitation. Bien que les mesures n'aient pas été simultanées, nous notons une différence entre les élévations de 30 et 57 m. A 30 m, la concentration vers midi est 3.10^{-8} et à 57 m, également vers midi, comprise entre 7 et 10.10^{-8}. Il y a donc, même au 10e étage, pollution de l'atmosphère par les gaz provenant de la rue; il arrive de sentir nettement, même à cette hauteur, l'odeur des gaz d'échappement. Il y a néanmoins une très nette amélioration par rapport au niveau du sol.

Donc à Paris, les gaz d'automobiles détruisent l'ozone de l'air et à Los Angeles ils sont à l'origine de concentrations en ozone atteignant 60.10^{-8}. Remarquons que le brouillard de Londres est lui aussi exempt d'ozone. Comment s'expliquent ces différences?

La raison ne doit pas en être recherchée dans les conditions météorologiques locales; l'inversion en altitude provoquant le « smog » en été à Los Angeles s'observe aussi à Paris surtout en hiver; elle n'est qu'une cause secondaire.

Mais les nombreux travaux techniques accomplis par « l'Air Pollution Foundation » depuis sa création en 1954 sous la direction de Hitchcock, Faith, Neiburger, Renzetti et Rogers ont montré [4] que la formation de l'ozone est due à une oxydation photochimique de produits organiques, surtout les hydrocarbures non saturés et les alcools, par le peroxyde d'azote; la teneur en peroxyde doit être comprise entre 10^{-7} et 10^{-4}, ces limites variant un peu avec la teneur en hydrocarbures qui doit elle-même être supérieure à 10^{-5} environ; la quantité d'ozone formée croît avec le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure. Les longueurs d'onde actives se placent entre 3 000 et 4 000 Å.

Comparons donc les facteurs nécessaires à cette réaction dans les deux agglomérations.

Les latitudes de Paris (48°) et de Los Angeles (34°) font que le rayonnement solaire est plus riche en ultraviolet à Los Angeles; la « masse d'air » absorbant les rayons solaires est plus faible dans le second cas; de plus, l'épaisseur réduite d'ozone atmosphérique est en moyenne plus faible à Los Angeles.

Mais ce facteur est petit devant les différences dans les concentrations des hydrocarbures et du peroxyde. Ce dernier a été dosé dans l'air de Paris, à notre laboratoire par Mlle Tanaevsky ([5]). Le tableau suivant résume ces données.

	Masse d'air à midi.		Ozone stratosphérique	Peroxyde
	Solstice d'été.	Équinoxe.	(moyenne).	d'azote.
Los Angelès (période de smog)....	1	1,21	3 mm	16 à 30.10^{-8}
Paris..........................	1,10	1,49	3,7 »	$1,5.10^{-8}$

Nous voyons que les teneurs en peroxyde d'azote à Los Angeles tombent à l'intérieur du domaine de formation possible de l'ozone et que, à Paris, elles sont en dehors de ce domaine, sans en être très loin. A Londres, on a également dosé le peroxyde ([6]) et l'on a trouvé une valeur oscillant autour de 10^{-8}, même par temps couvert.

Ce peroxyde d'azote résulte des gaz d'échappement des automobiles. Il en est de même pour les hydrocarbures. Or il se consomme par jour à Los Angeles 27 millions de litres de carburant automobile; la consommation pour la Seine et la Seine-et-Oise en 1959 a été de 3,5 millions de litres. Il y a donc un rapport quantitatif de l'ordre de 8. Nous négligeons le fait que la nature du carburant n'est pas la même, non plus que le régime des moteurs de voitures construites en Europe; ceci a son importance car les conditions de formation de l'ozone sont relativement critiques et il suffirait à Paris de peu de chose pour atteindre la zone nuisible.

Le cas de Londres est assez voisin de celui de Paris à tous égards, latitude, nature du carburant, intensité du trafic, faible cylindrée des voitures, teneur en peroxyde d'azote, ce qui y explique l'absence d'ozone par temps de brouillard.

C'est donc dans la teneur de l'air en peroxyde d'azote que réside la cause de la destruction ou de la formation d'ozone dans l'air des villes, et en définitive dans la quantité et la nature des carburants non brûlés dans les moteurs d'automobiles.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) J. Carbenay et A. Vassy, *Ann. Géophys.*, 9, 1953, p. 300.

(2) A. J. Haagen-Smith, *Indust. Eng. Chim.*, 44, 1952, p. 1342.

(3) A. Vassy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2409.

(4) N. A. Renzetti, *Advances in Chemistry*, 21, 1959, p. 230.

(5) O. Tanaevsky, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1348.

(6) J. L. Edgar et F. A. Paneth, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 511.

(Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences de Paris.)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Recherches sur la microstructure des brouillards.* Note de M. **Pierre Carrier**, présentée par M. Jean Coulomb.

L'article décrit deux dispositifs permettant d'étudier la structure granulométrique de brouillards sans qu'il soit nécessaire de capter les gouttes par un support matériel. Les résultats généraux obtenus à l'aide de ces dispositifs et des techniques classiques montrent que tous les brouillards présentent, peu après leur formation, la même répartition granulométrique des gouttes.

L'étude comparative des brouillards à température positive, ou surfondus, fournit des indications particulièrement précieuses sur le mécanisme de la condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère (1).

La répartition des gouttes en fonction de leurs dimensions, pour de nombreux brouillards, peut être déterminée à l'aide des techniques suivantes (2) :

— microcinématographie des gouttes captées par des fils fins;

— dénombrement des gouttes après captation par des plaques.

Ces techniques se prêtent mal, par contre, à l'étude des brouillards obtenus au laboratoire par détente adiabatique d'une masse d'air humide (3). Nous avons utilisé, dans ce cas, l'un ou l'autre des dispositifs suivants :

1° L'image d'une lampe à vapeur de mercure à très haute pression, ou du tube d'un stroboscope électronique, est formée dans la chambre à détente (volume de 15 ml) à l'aide d'un objectif de microscope (× 10) utilisé comme condenseur. Un microscope permet de microphotographier les gouttes du brouillard situées dans la zone de convergence du faisceau lumineux. L'axe optique du microscope est perpendiculaire à celui du condenseur : les gouttes sont donc photographiées sur fond noir.

2° Un miroir parabolique coaxial à l'objectif d'un microscope fait converger un faisceau de rayons parallèles à l'axe optique du système dans la zone de mise au point de l'objectif d'observation. Un diaphragme central empêche les rayons lumineux de pénétrer directement dans l'objectif du microscope. En obturant convenablement le faisceau, il est possible d'éclairer un très petit volume de brouillard et, par suite, de microphotographier les gouttes sur fond noir. Nous avons utilisé une chambre à détente de 380 ml.

Les clichés obtenus par l'un ou l'autre de ces procédés sont ensuite examinés avec un grandissement total égal à 1000 en vue de la mesure du diamètre des gouttes et de leur dénombrement.

Ces deux dernières méthodes permettent évidemment de déterminer la structure d'un brouillard quelconque. Elles présentent, sur les techniques précédentes, l'avantage de ne pas modifier la structure du brouillard, puisque les gouttes sont microphotographiées en suspension dans l'air.

Elles permettent donc de fixer les limites de validité des méthodes d'étude basées sur la captation des gouttes par un obstacle, lequel apporte toujours une perturbation.

Les résultats obtenus à l'aide des diverses techniques expérimentales sont les suivants : tous les brouillards étudiés présentent, peu après leur formation et quelles que soient les circonstances qui ont présidé à celle-ci, la même répartition granulométrique des gouttes. Leurs diamètres varient pratiquement de 1 à 8 ou 10 μ; la courbe de répartition présente généralement un maximum très sélectif correspondant à des gouttes de 4 ± 2 μ de diamètre ([4]).

La nature chimique, le nombre et la masse des noyaux de condensation — sous réserve que ces noyaux aient des dimensions inférieures à quelques microns et qu'ils soient en nombre suffisant — le taux de sursaturation et la température ne semblent pas avoir d'influence marquante sur la répartition granulométrique des gouttes, mais seulement sur la quantité totale d'eau condensée.

Ceci semble prouver, qu'en dépit du nombre élevé de facteurs qui interviennent dans le processus de la condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, et la complexité apparente des phénomènes, leur interprétation thermodynamique doit être simple. C'est ce que nous essayerons de montrer dans un Mémoire plus détaillé.

([1]) Par brouillards, nous entendons les nuages qui se forment dans l'atmosphère libre ou au voisinage du sol ainsi que les brouillards qu'on peut créer artificiellement au laboratoire.

([2]) On trouvera des indications générales sur ces techniques dans l'Ouvrage de J. BRICARD, *Physique des nuages*, Presses Universitaires de France, 1953.

([3]) Ce processus de condensation de la vapeur d'eau intervient fréquemment dans l'atmosphère. La connaissance de la microstructure des brouillards obtenus par détente dans les chambres de Wilson peut également présenter un intérêt en Physique nucléaire.

([4]) Ces résultats confirment et généralisent ceux déjà obtenus au laboratoire par J. LUTZ, *Étude des noyaux de condensation atmosphérique au voisinage de* 100 % *d'humidité relative* (*D. E. S.*, n° 7, Paris, 1955).

(*Collège Scientifique Universitaire, Pau.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les variations des critères de détermination des nummulites en fonction des changements de lithofaciès.* Note (*) de Mlle MAURICETTE VEILLON et M. MICHEL VIGNEAUX, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude comparative des dépôts du Paléogène nord-aquitain permet, grâce aux nombreuses corrélations entre coupes de forages, de suivre, au fur et à mesure qu'elles se développent, les variations lithologiques ainsi que les modifications faunistiques qui semblent en résulter. Ces changements d'autant plus intéressants qu'ils témoignent d'oscillations continuelles de la ligne de rivage, sont illustrés par des faciès très divers dont l'analyse a apporté, en particulier, des renseignements paléoécologiques précieux.

Parmi les observations réalisées il est en effet apparu qu'un rapport assez étroit existait entre la forme générale des Nummulites et la nature lithologique du dépôt. Il en résulte que la répartition des Nummulites semble obéir aux règles générales suivantes :

— les formes plates semblent caractéristiques des faciès grossiers calcaréo-sableux, plus ou moins riches en quartz détritiques;

— les formes globuleuses se répartissent plutôt au sein des faciès moins grossiers, marno-sableux ou calcaires;

— les formes lenticulaires enfin, semblent localisées dans des faciès encore plus fins, marno-calcaires et marneux.

Dans une succession, on peut suivre ainsi le passage des formes plates aux globuleuses puis aux lenticulaires au fur et à mesure que le pourcentage de sable et sa granulométrie diminuent. Des observations du même ordre avaient été notées en 1881 par de la Harpe qui avait remarqué que certaines espèces de Nummulites, par exemple *Nummulites perforata* d'Orb., pouvaient être sphériques, subglobuleuses, renflées à bords arrondis, lenticulaires à bords tranchants ou même presque plates ([1]). Cet auteur en déduisait que la forme de ces fossiles était un caractère par trop variable pour constituer un critère spécifique important. L'examen comparé de nombreuses associations de ces Foraminifères au sein de faciès variés nous permet aujourd'hui d'apporter quelques données générales plus précises, concernant leur répartition et leurs relations avec les faciès lithologiques, témoins actuels des habitats anciens.

Considérons une forme de l'Yprésien supérieur, *Nummulites jacquoti* de la Harpe. Elle est caractérisée par une allure générale plate, à spire assez lâche, ornée d'un réseau plus ou moins développé et granuleux. On la rencontre avec cet aspect classique, essentiellement dans les faciès finement gréseux où elle se trouve associée à de petites formes globuleuses et granuleuses du groupe de *Nummulites burdigalensis* de la Harpe.

Au contraire, au sein des dépôts sablo-gréseux grossiers, la faune ne renferme plus que des formes plates attribuables à *Nummulites jacquoti* de la Harpe, mais différentes du type par une épaisseur moindre du test, une ornementation plus fine et par une spire beaucoup plus lâche entraînant une augmentation sensible de la taille. Enfin, dans des marnes finement sableuses, ces formes se retrouvent encore en grand nombre, mais montrent un épaississement notable du test et un développement des granules, associés à un resserrement de la spire qui provoque une diminution de la hauteur des loges.

Il y a lieu de noter que, si l'on admet à la suite de M. Abrard que l'évolution des espèces se manifeste, entre autres caractères, par un resserrement de la spire et la diminution de la hauteur des loges [1], il semblerait que les formes rencontrées dans les dépôts détritiques grossiers puissent être susceptibles de conserver plus longtemps leurs caractères ancestraux, alors que les individus s'accommodant des faciès marno-sableux plus fins, subissent une évolution plus rapide.

Considérons maintenant une forme classiquement globuleuse comme, par exemple, *Nummulites pernotus* H. Schaub. Cette espèce, qui possède une grande répartition horizontale, se manifeste sous sa forme typique dans des marnes finement sableuses où elle présente d'ailleurs son maximum de fréquence. Mais, si l'on considère des échantillons appartenant à la même « espèce », recueillis à partir de faciès calcaréo-sableux grossiers, on constate en particulier que la spire, après un début de développement normal, s'élargit sensiblement plus vite que chez les formes types. Les loges deviennent alors d'autant plus hautes que le nombre des cloisons tend à augmenter, la forme de ces dernières étant susceptible de se modifier également en relation étroite avec l'élargissement de la spire. Lorsque ces mêmes formes proviennent d'un milieu plus franchement calcaire, elles possèdent alors une allure plus globuleuse que le type, une lame spirale nettement épaissie et une spire plus serrée. La condensation de la spire provoque simultanément une légère diminution de taille.

Les modifications morphologiques précédemment évoquées peuvent avoir des répercussions profondes sur l'établissement de corrélations stratigraphiques de bassin à bassin. L'ignorance de l'ampleur de ces transformations peut conduire, en effet, à certaines déterminations erronées.

Dans l'Éocène moyen terminal, les calcaires dépourvus d'éléments détritiques renferment des Nummulites comportant des petites formes globuleuses, soit granuleuses typiques de cet habitat, soit lisses. Ces dernières se manifestent également, mais seules, dans des marnes finement sableuses où elles sont un peu plus plates et de taille légèrement réduite. Toutefois, l'examen des caractères internes révèle des variations plus importantes. En effet, par rapport aux formes en provenance des calcaires, celles reconnues dans les marnes possèdent une lame spirale plus mince et surtout une nucléoconque nettement plus petite, associée à une spire

plus serrée. L'amincissement de la lame spirale a pour conséquence directe l'augmentation de hauteur des loges. Quant aux cloisons, elles deviennent plus fines et plus régulièrement arquées. Les formes marquent ainsi une tendance générale au nanisme.

Il résulte, par ailleurs, de ces observations que si l'on considère les formes globuleuses radiées des calcaires et marno-calcaires du Lutétien supérieur girondin, elles correspondent à *N. striatus* Bruguière. Mais les individus de la même « espèce » rencontrés dans les marnes argileuses ou les sables fins paraissent comparables à *N. variolarius* Sow., forme typique dans le bassin parisien des faciès littoraux de l'Auversien. Enfin, à l'exception de la réduction de taille, nos exemplaires de *N. striatus* Brug. présentent, dans les faciès calcaires à tendance récifale, une grande analogie avec *N. beaumonti* d'Archiac, du Lutétien supérieur mésogéen.

On est ainsi conduit, au sujet de ces trois « espèces », à formuler l'hypothèse que dans les dépôts du Lutétien supérieur, une forme essentielle se manifeste sous divers aspects en relation avec la nature du lithofaciès. Dans les calcaires, les individus rencontrés représenteraient l'espèce *N. beaumonti* d'Arch., à spire serrée et grande nucléoconque. Dans les calcaires marneux, plus ou moins sableux, ils définiraient *N. striatus* Brug., à cloisons plus minces et spire plus lâche. Enfin, dans les sables ou les marnes sableuses, ne se trouverait plus que la petite forme à spire relativement très serrée et très petite nucléoconque, marquée par une accentuation encore plus grande des modifications amorcées chez *N. striatus* Brug. par rapport à *N. beaumonti* d'Arch. et qui pourrait être ainsi rapportée à *N. variolarius* Sow.

De telles remarques peuvent être étendues à l'ensemble de la faune des Nummulites. Il semble que ces Foraminifères, comme beaucoup d'autres d'ailleurs, soient très sensibles aux changements de milieu et que des relations étroites existent entre les variations morphologiques et les modifications d'habitat. La connaissance précise de tels critères paléoécologiques devient alors indispensable pour réaliser des interprétations stratigraphiques valables.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) *Mém. Soc. paléont. suisse*, 7, 1881, p. 47.

(2) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 28, 1928, p. 161-182.

(*Laboratoire de Géologie appliquée, Bordeaux.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Remarques sur les formes des bois de Rennes recueillis dans les lœss d'Achenheim, près de Strasbourg, et dans les stations paléolithiques du Sud-Ouest de la France.* Note (*) de MM. **Jean Bouchud** et **Paul Wernert**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les Rennes des lœss alsaciens et les Rennes du Sud-Ouest se distinguent des espèces actuelles par la perte fréquente de l'andouiller postérieur. La perche des Rennes d'Achenheim est très peu courbée et, pour bon nombre d'individus, elle est absolument droite. La courbure de la hampe est beaucoup plus marquée chez les Rennes du Sud-Ouest.

Les auteurs de cette Note ayant étudié respectivement les Rennes des stations paléolithiques du Sud-Ouest de la France ([1]) et les Rennes des lœss d'Achenheim, près Strasbourg ([2]), il leur a paru intéressant de comparer les résultats obtenus.

Les causes de la mort sont naturelles chez les Rennes alsaciens comme le prouve l'absence de toute trace de décarnisation ou de travail humain. Dans les gisements de Dordogne, au contraire, le Renne ayant servi de gibier à l'Homme, ses bois portent la trace des outils de silex qui ont permis le dépeçage. Sauf pour deux bois de massacre, les ramures des Rennes d'Achenheim sont des bois de chute mâles. Les Rennes fréquentaient donc la région pendant des périodes bien déterminées. La présence d'un bois de chute femelle suggère un passage accidentel au début de la belle saison (juin) et les deux bois de massacre mâles donnent à penser que le Renne n'était pas très loin d'Achenheim pendant les mois d'été (août-septembre). Le troupeau au complet, mâles et femelles, était là pour le rut (novembre). Les mâles adultes jettent leur tête sitôt la fin de cette période, puis les animaux gagnent leurs quartiers d'hiver, cependant quelques bois relativement jeunes : deux, trois et quatre ans prouvent que le Renne n'avait pas complètement déserté la région au mois de décembre.

Les bois récoltés, bien, ou assez bien conservés pour pouvoir faire l'objet d'une étude, sont au nombre de 17. La grande majorité, 14 pièces, se compose de bois ronds ou très légèrement elliptiques, propres au Renne de toundra. Chez 11 d'entre eux, la perche présente une faible courbure et pour les trois autres, elle est absolument droite. Cette forme rectiligne, assez répandue ici, l'est beaucoup moins dans le gisement mésolithique de Stellmoor ([3]) (Allemagne) pourtant riche de quelque 1300 ramures. L'andouiller d'œil manque en général; bien représenté dans deux cas, il subsiste à l'état de trace pour deux autres. L'andouiller de glace demeure toujours bien développé, mais sa position s'avère assez changeante : tantôt il se situe au niveau de la meule entraînant la suppression de l'andouiller d'œil, tantôt il se place à une distance variable de celle-ci, le premier andouiller pouvant être présent ou absent. Dans la plupart

des pièces l'andouiller postérieur n'existe pas : on ne le rencontre que sur deux bois ronds où il est marqué par un aplatissement très net de la perche à cet endroit.

Deux bois ronds proviennent des lœss rissiens : ils sont en tous points semblables aux autres ramures récoltées dans les lœss récents qui renferment les industries du Paléolithique moyen et supérieur. Trois bois *extrêmement aplatis* appartiennent au Renne de forêt. Ils ont été trouvés dans les horizons moustérien et aurignacien supérieur. Comme pour les Rennes de toundra, la meule est à peine marquée, il en est de même pour l'andouiller d'œil et l'andouiller postérieur, ce dernier étant représenté par une faible saillie placée sur la courbure externe de la perche. La courbure de celle-ci, plus marquée que dans les formes de toundra, l'est moins cependant que dans les types actuels. Les terminaisons digitées des andouillers et des empaumures ne sont pas connues, il faut donc attendre de nouvelles trouvailles.

Les gisements du Paléolithique moyen et supérieur du sud-ouest ont livré des restes excessivement abondants de bois ronds ou elliptiques, témoins de l'activité humaine. Par contre, les perches bien conservées demeurent toujours rares. Celles qui le sont s'apparentent dans leur ensemble au *Rangifer arcticus* nord-américain, néanmoins les ramures du type *tarandus* ne sont pas absentes. D'ailleurs, comme à Stellmoor, toutes les formes intermédiaires existent à l'exception toutefois des bois absolument rectilignes qui sont, jusqu'à présent, inconnus dans le sud-ouest. Tous ces débris appartiennent à des animaux des deux sexes, de tous les âges, abattus en toute saison, sauf dans les Pyrénées ([4]), comme l'avait remarqué jadis Lartet ([5]).

La perche est presque toujours fortement courbée, différence essentielle avec les Rennes d'Achenheim, mais comme pour ces derniers, l'andouiller d'œil et l'andouiller postérieur manquent très souvent. L'andouiller de glace, variable quant à sa position, par rapport à la meule et les digitations terminales des empaumures demeurent bien développés.

Les bois *plats* caractéristiques des formes forestières sont connus. L'un de nous en a trouvé dans le Périgordien IV de la Rochette (Dordogne), dans le Périgordien final de l'Abri Pataud aux Eyzies (Dordogne) et à Montgaudier (Charente). Ces ramures rappellent curieusement certaines représentations des artistes paléolithiques (Font-de-Gaume, les Combarelles, Limeuil). Du point de vue spécifique, elles s'apparentent aux sous-espèces nord-américaines, *Rangifer caribou sylvestris* et *Rangifer terranovæ* dont elles diffèrent sensiblement par les extrémités des andouillers et de la perche. Les digitations terminales nombreuses et bien développées pour les sous-espèces actuelles sont rares et médiocres dans les ramures fossiles. La courbure de la perche reste aussi moins marquée, mais elle demeure sensiblement la même que pour les Rennes d'Achenheim.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) J. Bouchud, *Essai sur le Renne et la climatologie du Paléolithique moyen et supérieur* (*Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1959).

(2) P. Wernert, *Contribution à la stratigraphie paléontologique et préhistorique des sédiments quaternaires d'Alsace-Achenheim* (*Thèse de Doctorat*, Université de Strasbourg, 1956).

(3) A. Rust, *Die alt-und mittelstenzeithlichen Funde von Stellmoor*, Neumunster, 1943.

(4) R. de Saint-Périer, *Rev. Anthropologique*, n° 30, 1920.

(5) L. Lartet et H. Christy, *Reliquiæ aquitanicæ*, London, 1875.

PALÉONTOLOGIE. — *Les Pongidés fossiles d'Espagne*. Note (*) de MM. **Miguel Crusafont-Pairó** et **Jean Hürzeler**, présentée par M. Jean Piveteau.

Il y a presque un demi-siècle, a été trouvée dans le bassin pyrénéen à Seo d'Urgel (Lerida) en Catalogne une belle mandibule d'un pongidé fossile, décrite par A. Smith-Woodward (1914) (1) sous le nom de *Dryopithecus Fontani* Lartet. Cette mandibule était assez longtemps la seule et unique preuve de l'existence des pongidés fossiles en Espagne. Ce n'est que pendant ces dernières années que des fouilles systématiques, effectuées par la Section de Paléontologie du Musée de Sabadell dans les gisements miocènes espagnols, ont fourni de nouvelles pièces de singes anthropomorphes. Malgré l'importance de ces découvertes, les restes recueillis n'étaient pas en nombre suffisant pour une détermination bien rigoureuse et des conclusions définitives. On avait signalé une nouvelle espèce du soi-disant Sivapithèque (*Sivapithecus occidentalis*) du gisement vindobonien d'Hostalets de Pierola (Vallés-Penedés) et un nouveau genre, *Hispanopithecus*, avec le génotype *H. laietanus* du Vallésien= (= Pontien inférieur) de Viladecaballs (de Villalta et Crusafont, 1944) (2).

Plus récemment, deux nouveaux documents ont été mis au jour dans les gisements de Can Ponsich et de Can Llobateres, près de Sabadell, datant tous les deux du Vallésien. Provenant de cette dernière localité, deux dents, interprétées d'abord comme D_2 et P_2 inférieures, ont été décrites et attribuées à *Hispanopithecus* (Crusafont, 1958) (3). Or, il nous faut rectifier cette détermination, il s'agit en réalité, d'une M_1 et d'une P_3 isolées mais appartenant à un même individu relativement âgé. Les documents provenant de Can Ponsich (deux molaires supérieures) étaient considérés sans description, comme *Dryopithecus* sp.

Dans ces toutes dernières années, les fouilles ont été reprises à Can Llobateres gisement situé à 3 km de la ville de Sabadell. Ce gisement a fourni un bel ensemble de documents, ensemble qui peut facilement s'accroître au cours de nouvelles recherches. Avec ces dernières trouvailles, nous nous trouvons en présence de 22 restes qui comportent non seulement des dents isolées mais également quelques fragments de mandibules, parfois avec la symphyse et avec des séries dentaires plus ou moins complètes. Tous ces documents ont été étudiés au Muséum d'Histoire naturelle de Bâle, à côté de tous les restes connus des Dryopithécidés européens. Malgré cette assez grande abondance de spécimens, on se trouve encore noyé dans des difficultés qui dérivent d'une part de nos lacunes relatives à la connaissance de la variabilité individuelle et sexuelle des animaux représentés, et d'autre part de la difficulté d'interprétation de la topographie occlusale des dents due à leur état d'usure. Toutes ces difficultés sont d'autant plus

grandes que la variabilité des pongidés actuels est énorme. Rien ne nous prouve que cette variabilité est moins grande chez les formes fossiles. Tous cela rend encore assez aventureux le degré d'importance de la coupure systématique à établir entre les formes fossiles d'Espagne. Pour l'instant on peut arriver à séparer provisoirement trois types de pongidés fossiles en Espagne, de taille et de structure relativement différentes. Il s'agit de trois Dryopithéciens typiques, qui très probablement appartiennent à trois espèces distinctes.

Le plus grand de ces pongidés catalans est attribuable au moins à une nouvelle sous-espèce du *Dryopithecus Fontani*, pour laquelle nous proposons le nom de *D. Piveteaui* nov. sp. (ou nov. sous-espèce).

La deuxième forme, de taille moyenne, peut provisoirement être classée dans le genre *Hispanopithecus*, genre créé par Villalta et Crusafont en 1944 avec l'espèce *H. laietanus*. Notons que ce genre *Hispanopithecus* n'est peut-être qu'un sous-genre de *Dryopithecus*.

Pour la troisième forme, qui est en même temps la plus petite, nous proposons le nom générique de *Rahonapithecus*, avec l'espèce *R. sabadellensis*. Là encore, on peut se demander s'il ne s'agit pas d'un sous-genre de *Dryopithecus*.

Il y a parmi les documents examinés, des pièces difficilement attribuables à l'un ou l'autre de ces trois types. En ce qui concerne la répartition stratigraphique et géographique de ces trois formes, nous avons :

1° *Dryopithecus Piveteaui* = Vallésien inférieur. Gisement : Can Llobateres (Sabadell).

2° *Hispanopithecus laietanus* Vill. et Crus. (ou *Dryopithecus* (*Hispanopithecus*) *laietanus*) = Vindobonien moyen ou Vallésien supérieur. Gisements : Hostalets de Pierola (Vindobonien moyen), Can Llobateres (Vallésien inférieur), La Tarumba I et Viladecaballs (Vallésien supérieur). Cette forme comprendrait donc aussi le prétendu « *Sivapithecus occidentalis* » décrit en 1944.

3° *Rahinapithecus sabadellensis* nov. gen. et nov. sp. (ou *Dryopithecus* (*Rahonapithecus*) *sabadellensis*) = Vallésien inférieur. Gisements : Can Llobateres (Sabadell) et Can Ponsich (San Quirze de Galliners).

Quelle que soit la position systématique exacte de ces trois formes espagnoles, elles sont incontestablement des pongidés, des singes anthropomorphes typiques, au moins dans leur dentition. Elles montrent la différenciation des prémolaires inférieures hétéromorphiques (c'est-à-dire la prémolaire postérieure molarisée et la prémolaire antérieure agrandie et sectoriale) comme chez tous les pongidés fossiles (par exemple *Proconsul*, *Dryopithecus*, etc.) et chez tous les singes anthropomorphes actuels. Il nous semble que cette différenciation des prémolaires inférieures représente justement le premier caractère, le caractère initial des pongidés à partir de leur séparation vers les hominidés. Si nous avons donc un pongidé, quel que soit son niveau stratigraphique, logiquement il doit lui corres-

pondre, pendant cette même période géologique, des hominidés. Cette idée remonte d'ailleurs déjà à Ch. Darwin (1871) ([4]). Malheureusement, nous ne sommes pas encore renseignés sur le squelette des pongidés fossiles, mais les indices que nous possédons, permettent d'affirmer que la brachiation — cette autre spécialisation des singes anthropomorphes — est un caractère secondaire et postérieur à la différenciation hétéromorphique des prémolaires inférieures. Il nous est alors difficile d'accepter l'hypothèse habituellement admise : « Der Ursprung der Hominiden muss (sic) in der noch schlecht bekannten *Dryopithecus-Sivapithecus* Gruppe gesucht werden » (L'origine des hominidés doit nécessairement être recherchée dans le groupe encore mal connu de *Dryopithecus-Sivapithecus*. G. H. R. Von Koeniswald 1958) ([5]).

L'un de nous (Hürzeler) va décrire en détail ces nouveaux et riches documents dans le cadre de sa révision générale des pongidés européens qui est en préparation. Toutes les pièces examinées ici appartiennent aux collections du Musée de Sabadell.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) A. S. WOODWARD, *Quart. J. Geol. Soc.*, 70, 1914, p. 316.

(2) J. F. DE VILLALTA et M. CRUSAFONT, *Not. y Com. Inst. Geol. y Min. Esp.*, nº 13, Madrid, 1944.

(3) M. CRUSAFONT, *Sep. de A. E. P. V.*, nos 13-14, Sabadell, 1958.

(4) G. H. R. VON KOENIGSWALD, *Der Solo-Mensch von Java : ein tropischer Neanderthaler*, Neanderthal Centenar, 1958.

(5) CH. DARWIN, *The Descent of Man*, Part. I, chap. VI, 1871.

(*Musée de Paléontologie de Sabadell* et *Musée d'Histoire Naturelle de Bâle*).

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte de* Pliopithecus antiquus *Bl. dans le falun savignéen de Noyant-sous-le-Lude (Maine-et-Loire)*. Note (*) de M. **Léonard Ginsburg**, présentée par M. Jean Piveteau.

Découverte du plus ancien reste du Pliopithèque connu jusqu'à ce jour, dans le même niveau stratigraphique qui a livré les plus anciens restes de Proboscidiens en Europe.

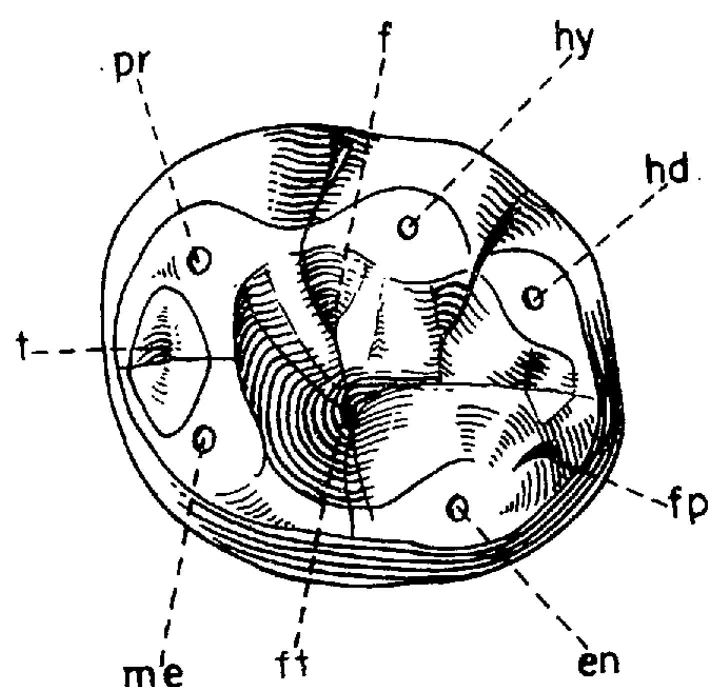
Le plus ancien Singe anthromorphe connu en Europe, *Pliopithecus antiquus*, fut pour la première fois signalé par Lartet dans l'Helvétien moyen de Sansan. Depuis, l'espèce a été retrouvée dans une dizaine de gisements d'âge tortonien, ainsi que dans l'Helvétien inférieur des faluns de la Touraine, à Pontlevoy et à Manthelan.

Fouillant régulièrement depuis maintenant trois ans les faluns savignéens du Maine-et-Loire, j'ai eu la bonne fortune, au printemps dernier, de ramener de Noyant-sous-le-Lude une molaire inférieure de Pliopithèque qui m'a été donnée, avec un petit lot de dents de Mammifères et de Squales, par Mme Chunet, institutrice à Noyant. Tout ce lot avait été récolté par les enfants de l'école communale dans la cour même de l'école où, en guise de gravillon, se trouve étalé du falun. Ce falun provient de la grande carrière située à l'Est du village, dite carrière Fontaine, qui est la seule actuellement à fournir du falun pour Noyant.

La dent de Pliopithèque est une M_2 droite, un peu moins usée que la pièce type de Sansan, mais ayant subi un certain roulage par les vagues avant d'avoir été enfouie; les cingulums ont disparu. Elle est un peu plus petite que la dent correspondante du type, ayant 6,1 mm de long sur 5,5 mm de large. Les trois tubercules externes, protoconide, hypoconide et hypoconulide sont plus rapprochés entre eux que les deux tubercules internes, métaconide et entoconide. Le protoconide se trouve être un peu plus en avant que le métaconide. Ces deux tubercules sont reliés d'une part par une crête en forme d'anse dirigée vers l'avant, tangente en son milieu au bord antérieur de la dent, d'autre part par une crête médiane les rejoignant directement. Du protoconide une petite arête part en diagonale vers le centre de la fosse talonide; une crête similaire part de l'hypoconide vers le même point. Ces deux éperons s'arrêtent avant le centre de la fosse et délimitent, avec la crête de liaison entre protoconide et hypoconide, une petite fosse triangulaire qui est considérée comme caractéristique du genre Pliopithèque.

Il n'y a pas par contre de crête reliant l'entoconide à l'hypoconulide et isolant en arrière une fovéa postérieure. L'entoconide est curieusement élargi à l'arrière et est séparé de l'hypoconulide par un sillon de direction longitudinal. La fovéa postérieure est réduite à une petite cupule creusée

sur le flanc postérieur de cet entoconide. Si l'on examine de près la fovéa postérieure de la pièce type de Sansan, on voit que le versant lingual de l'hypoconulide ne descend pas en pente régulière jusqu'au fond de la fovéa mais s'arrête d'abord à un petit palier horizontal, étroit et allongé d'avant en arrière le long de la paroi de l'hypoconulide, avant de plonger jusqu'au fond de la fovéa. Le bord de ce petit ressaut rejoint en avant la ligne d'intersection de l'entoconide avec l'hypoconulide en un point où aboutit, descendant de la pointe de l'entoconide, une petite arête en relief. Sur le fossile de Noyant, c'est l'épaississement anormal de cette arête et du ressaut du pied de l'hypoconulide qui a déterminé la réduction et la position insolite de la fovéa postérieure sur la face postérieure de l'entoconide. Le sillon séparant l'entoconide de l'hypoconulide sur la pièce de Noyant



Pliopithecus antiquus de Blainville. Deuxième molaire inférieure droite.

pr, protoconide; *me*, métaconide; *hy*, hypoconide; *en*, entoconide; *hd*, hypoconulide; *t*, fosse trigonide; *ft*, fosse talonide; *f*, fossette accessoire des Pliopithèques; *fp*. fovea postérieure.

correspond, sur la M_2 du type de Sansan, à la ligne d'intersection du versant interne de l'hypoconulide avec le petit palier horizontal décrit plus haut.

En comparant les différents matériaux du Pliopithèque, j'ai été frappé par la fréquence et la variété des variations individuelles. Jamais deux dents correspondantes ne sont superposables. Insistant sur ces différences, Hürzeler [1] a nommé *Pliopithecus* sp. une mandibule de Sansan un peu différente et un peu plus petite que le type, et *Pl. piveteaui* la pièce de Manthelan. Comme critère de différenciation entre cette dernière espèce et le génotype, Hürzeler invoque pour le fossile tourangeau le rétrécissement distal des deux dernières molaires inférieures, le fait que M_3 est coupée en travers à l'arrière et est plus courte que M_2. Sur les deux pièces de Sansan, le talonide de M_3 est cependant coupé en arrière de la même façon et j'ai pu observer que chez *Hylobates concolor* M_3 est en général plus courte que M_2, mais est parfois de même longueur. Reste que les deux molaires de Manthelan sont un peu resserrées à l'arrière. Mais la M_3

droite de la double mandibule de Sansan est aussi un peu plus resserrée à l'arrière que la M_3 gauche, et les dents de Pliopithèque paraissent bien n'avoir jamais le même contour. Je pense donc que les quatre pièces de Pliopithèque de l'Helvétien appartiennent à l'espèce *antiquus*, qui admet, comme aujourd'hui les Gibbons, d'assez fortes variations individuelles dans la denture, ayant d'ailleurs souvent la valeur de races géographiques.

Les caractères que présentent les Pliopithèques plus récents, tortoniens, pontien et pliocène (allongement général des dents, formation d'un arrondi à l'arrière de M_3) ont, eux, une valeur évolutive et taxonomique qui ne saurait être niée.

Du point de vue stratigraphique, j'ai déjà montré (²), que les gisements faluniens de la région de Savigné-sur-Lathan et Noyant-sous-le-Lude, contenant une faune à *Brachyodus onoideus* et Proboscidiens, étaient plus anciens que ceux de Doué-la-Fontaine, Bossée-Manthelan et Pontlevoy-Thenay, dans lesquels le grand *Brachyodus*, ainsi que quelques autres éléments archaïques burdigaliens, ont disparu. Le Pliopithèque de Noyant est donc plus ancien que les deux pièces déjà trouvées de cet animal dans le bassin de la Loire. Il est intéressant de noter que les faluns de la région de Noyant-sous-le-Lude sont contemporains des sables fluviatiles d'Artenay, dont l'âge correspond exactement à l'apparition des Proboscidiens en Europe, Stehlin y ayant signalé (³) dès 1910 *Mastodon angustidens*, alors que les gisements de l'Orléanais immédiatement antérieurs, Neuville-au-Bois et Chilleurs-au-Bois, n'en ont jamais livré. La transgression de la mer des faluns coïncide donc avec un fait paléontologique majeur : l'arrivée simultanée, en Europe occidentale, des Proboscidiens et des Singes Anthropomorphes.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
(¹) *Annales de Paléontologie*, 40, 1954.
(²) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2891.
(³) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 7, 1907, p. 525.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum.*)

PÉDOLOGIE. — *Alimentation potassique des plantes et propriétés physicochimiques des sols.* Note (*) de M. **Robert Blanchet**, Mme **Colette Chaumont**, MM. **Jean-Claude Nadeau** et **Roger Studer**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'alimentation potassique de *Lolium italicum*, étudiée sur des sols synthétiques, dépend essentiellement des réserves du milieu en ions K^+ échangeables. L'intensité du pouvoir adsorbant du sol, l'énergie d'adsorption et l'activité des ions K^+ n'exercent pas d'effet appréciable. Il en est de même du rapport K/T, qui doit plutôt être envisagé dans ses relations avec les phénomènes de rétrogradations.

Au cours d'études antérieures [1], nous avons été amenés à envisager divers facteurs de l'alimentation potassique des plantes dans le sol : réserves d'ions K^+ échangeables, énergie d'adsorption de ces ions, concentration en potassium de la solution du sol, proportion des ions K^+ parmi l'ensemble des cations échangeables (rapport K/T), mobilité de ces ions selon la nature des adsorbants (diverses argiles, colloïdes humiques). Nous rapportons ici les résultats d'études effectuées sur des sols entièrement synthétiques, permettant de mieux mettre en lumière les mécanismes intervenant dans l'alimentation.

Techniques expérimentales. — Les constituants entrant dans la composition de ces sols synthétiques étaient les suivants : kaolinite des Eyzies et montmorillonite de Camp-Bertaux, purifiées selon les techniques habituelles [1] et dont les fractions inférieures à 10 μ environ ont été retenues; humate calcique, extrait de terreau par l'oxalate d'ammonium; quartz broyé, grains de diamètre compris entre 2 et 4 mm.

Les quantités suivantes de colloïdes, représentant les capacités d'échange T exprimées en milliéquivalents, ont été introduites par kilogramme de sol synthétique :

Kaolinite : 25 et 50 méquiv.

Montmorillonite : 25, 50, 100, 150, 200 et 250 méquiv.

Argiles-humate calcique, en proportions variables : 50 méquiv.

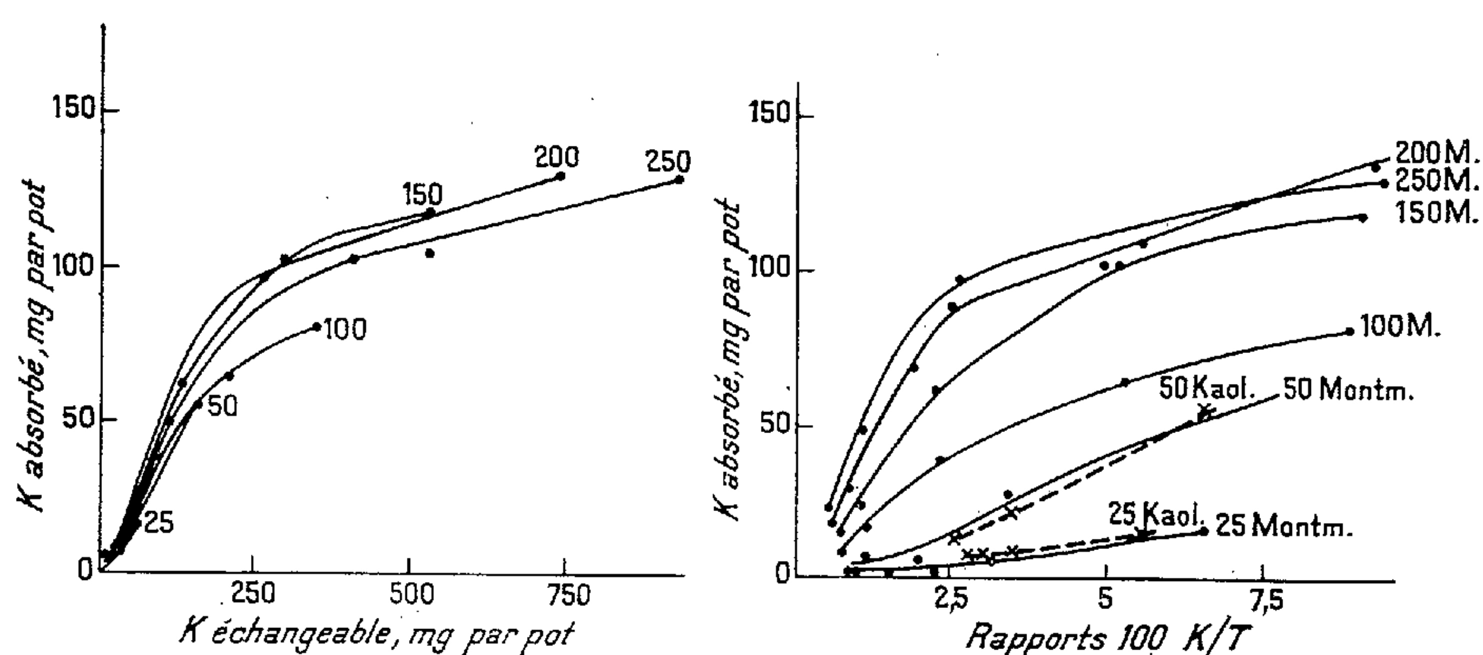
Ces mélanges ont été enrichis en éléments minéraux selon le schéma suivant : rapport uniforme $Mg/T = 0{,}12$; rapports K/T variables : 1,25, 2, 3,5, 6,5 et 10,5 (soit 14,8 à 1018 mg de potassium par kilogramme du mélange); calcium en quantité suffisante pour que le pH soit de 7; quantités largement suffisantes d'azote, de phosphore, de soufre et oligo-éléments.

Des cultures de ray-grass (*Lolium italicum*)ont été effectuées selon la méthode Chaminade [2]; elles ont été soumises à cinq coupes successives, et les quantités de potassium absorbées entre chaque coupe ont été déterminées par l'analyse des plantes. A la fin de l'expérience, le potassium introduit avait été à peu près totalement absorbé.

Résultats. — Les principaux résultats suivants se dégagent de cette expérience :

1° *Les quantités de potassium absorbées sont essentiellement fonction des quantités de potassium échangeable présentes dans le milieu; l'intensité du pouvoir adsorbant et la nature des colloïdes n'ont pas eu d'influence appréciable.*

Ce résultat est illustré par le graphique 1, qui représente, à titre d'exemple, les quantités de potassium absorbées dans l'ensemble des milieux entre la première et la deuxième coupes. Bien que la capacité d'échange de cations, c'est-à-dire la teneur en argile et le pouvoir adsorbant, varient dans la proportion de 1 à 10, les quantités de potassium absorbées sont essentiellement fonction des quantités de potassium échangeable existant



Graphique 1. — Quantités de potassium absorbées en fonction des teneurs en potassium échangeable, à diverses capacités d'échange (montmorillonites).

Graphique 2. — Quantités de potassium absorbé en fonction des rapports K/T, aux diverses teneurs en argiles.

dans le milieu. Ainsi, l'alimentation potassique n'a pas été réduite par la présence de teneurs croissantes en argile, comme l'admettent les conceptions traditionnelles. Inversement, il n'apparaît pas de « phénomènes de contact racines-particules d'argile » favorables à l'absorption du potassium, tels que les a envisagés Jenny ([3]).

La nature de l'argile n'a pas influencé l'alimentation potassique, quoique la kaolinite et la montmorillonite possèdent des structures très différentes; les surfaces « internes » de la montmorillonite ont cédé aussi rapidement les ions K^+ que les surfaces « externes » de la kaolinite. La présence d'humus n'apporte pas non plus de perturbation très marquante à l'absorption du potassium.

2° *L'énergie d'adsorption des ions* K^+ *et la concentration en potassium de la solution du sol n'ont pas eu d'effet sur l'alimentation potassique.*

A des rapports K/T constants correspondent des concentrations en potassium des solutions du sol et des énergies d'adsorption sensiblement constantes ([1]). Lorsque le rapport K/T augmente, la concentration de

la solution du sol augmente, et l'énergie d'adsorption diminue, ces deux facteurs représentant *a priori* des conditions plus favorables à l'alimentation potassique. Or, le graphique 2 montre que l'absorption du potassium a été extrêmement différente à un même rapport K/T, ou identique pour des rapports K/T différents; elle est d'autant plus intense, à un rapport K/T donné, que T est plus élevé, c'est-à-dire que la teneur absolue en ions K^+ échangeables est plus grande. Le graphique 1, dans lequel les courbes sont entièrement fondues entre elles, montre que la teneur en potassium échangeable a limité l'absorption, et non le rapport K/T. La concentration de la solution du sol et l'énergie d'adsorption n'ont donc pas eu d'effet.

Conclusions. — Les résultats montrent de façon très nette que l'énergie d'adsorption des ions K^+ par les colloïdes du sol et l'activité de ces ions, évaluée d'après leur concentration dans la solution du sol, sont des facteurs secondaires de l'alimentation potassique. Celle-ci, au moins pour le ray-grass, est essentiellement fonction des quantités de potassium échangeable présentes dans le milieu; elle est indépendante de l'intensité du pouvoir adsorbant du sol. Les ions K^+ adsorbés sur les surfaces internes de la montmorillonite sont suffisamment mobiles pour être absorbés aussi rapidement que les ions retenus sur les surfaces externes de la kaolinite. Dans ce domaine, le cas particulièrement complexe des argiles micacées resterait à étudier ([4]).

Le rapport K/T, c'est-à-dire la proportion d'ions K^+ parmi l'ensemble des cations échangeables, n'exerce pas d'influence physiologique directe sur l'alimentation potassique. La signification certaine du rapport K/T en tant que test d'appréciation du niveau des réserves potassiques des sols naturels doit être plutôt rapprochée des conditions de rétrogradation des ions K^+, les faibles rapports K/T favorisant ces rétrogradations ([5]), ([6]).

(*) Séance du 9 janvier 1961.

([1]) R. Blanchet, *Ann. Agron.*, 1, 1959, p. 5-52; 2, 1959, p. 125-159; 3, 1959, p. 267-307.

([2]) R. Chaminade, *Ann. Agron.*, 2, 1960, p. 121-134.

([3]) H. Jenny, *Mineral Nutrition of Plants*, Univers. Wisconsin Press, 1953.

([4]) J. Franc de Ferrière, R. Blanchet, G. Millot et Th. Camez, *Ann. Agron.*, 2, 1960, p. 163-175.

([5]) A. Strasman, P. Quidet et R. Blanchet, *Ann. Agron.*, 5, 1958, p. 635-658.

([6]) R. Chaminade, *Ann. Agron.*, 6, 1936, p. 818-830.

(*I. N. R. A., Station Agronomique de Châteauroux, Indre.*)

PÉDOLOGIE. — *Capacité de rétention pour l'eau et structure du sol.* Note (*) de M. **Alexandre Feodoroff**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le concept de capacité au champ suppose que, dans un profil pédologiquement homogène, la quantité d'eau retenue par un sol ressuyé est constante, quelle que soit la profondeur. L'expérience montre que ce concept n'est valable que pour un sol constitué d'agrégats bien distincts et stables.

La capacité de rétention au champ représente la quantité d'eau retenue par un sol en place qui a subi une humectation convenable, puis un ressuyage prolongé sans évaporation. Cette grandeur est considérée comme caractéristique; on sait, en particulier, qu'elle est liée à la composition granulométrique (teneur en matière organique, en argile, en sable, etc.). On a parfois tendance à la définir par une valeur unique. Cette Note a pour objet de préciser les conditions physiques permettant de donner un sens précis à cette notion.

Dans ce but, une série d'expériences a été effectuée au laboratoire. Elle porte sur une gamme assez étendue de sols allant depuis l'argile lourde jusqu'aux sables presque purs. Chaque fois qu'à l'état sec l'échantillon présentait une cohésion suffisante, on en a extrait par tamisage des mottes de 5 à 10 mm de dimension. La moitié du lot de mottes a été écrasée et passée au tamis de 1 mm, ce qui a eu pour effet de modifier la structure sans altérer sensiblement la composition granulométrique. Notons que ces divers matériaux présentaient une stabilité structurale très variable. Rappelons qu'on entend par stabilité structurale la résistance offerte par les mottes à l'action de l'eau; avec des terres à structure stable, les mottes ne se délitent pas au cours d'une humectation; on observe l'inverse si la structure est instable.

Les échantillons de sol sont placés dans des tubes transparents, hauts de 1 m. On apporte une quantité d'eau connue en arrosant la partie supérieure de la terre. Sans modifier la dose totale, on a fait varier l'intensité des apports d'eau de manière qu'ils correspondent à des vitesses allant de 5 à 0,2 mm/mn.

Lorsque l'arrosage est terminé, on suit la progression du front d'humectation visible à l'œil. Au bout d'un temps variable (3 à 20 jours dans la plupart des cas) le front cesse d'avancer ([1]). On admet qu'on se trouve alors à un « état d'équilibre apparent » et l'on établit le profil hydrique, c'est-à-dire l'humidité du sol en fonction de la profondeur. La dose d'arrosage utilisée a été déterminée de telle manière que le front d'humectation n'arrive pas au fond du tube, mais s'arrête à une certaine hauteur.

Avec ces conditions expérimentales, on constate qu'après avoir procédé à un arrosage intense (5 mm/mn), l'allure des profils hydriques dans les

colonnes de terre est très variable, aussi bien en fonction de la structure que de la stabilité de cette dernière.

Sols stables. — Il s'agit d'un sous-sol argileux et d'un sol limono-sableux humifère. On constate dans les deux cas que l'allure du profil hydrique est différente suivant qu'on considère la fraction agrégée ou la fraction fine. Dans la fraction agrégée la *teneur en eau est pratiquement constante sur la plus grande partie de la colonne*, n'accusant un gradient d'humidité que dans le bas de la partie humectée. Ce fait correspond au concept de capacité pour l'eau tel qu'on le définit habituellement; par contre, avec la terre fine, il existe un gradient d'humidité depuis le sommet jusqu'au bas de la partie humectée. Dans ce cas, le concept de capacité pour l'eau n'a plus de sens puisqu'il ne correspond plus à la rétention d'une quantité d'eau constante. Dans les deux cas, ainsi que dans tous les exemples qui vont suivre, le front d'humectation correspond à une variation brutale du taux d'humidité. Les données expérimentales sont reportées dans le tableau suivant :

Profondeur (cm).	Humidité du sol (% du poids).			
	Sol humifère.		*Sous-sol argileux.*	
	Fraction agrégée.	Fraction fine.	Fraction agrégée.	Fraction fine.
0,5	26,7	41,5	32,3	36,6
3	–	34,0	32,3	33,8
5	25,7	–	32,2	33,1
10	25,3	31,5	32,0	32,2
15	25,2	27,3	32,0	29,6
20	24,8	21,1	32,0	21,0
21	–	(front) 19,8	31,8	18,7 (front)
25	23,6	–	–	–
27,5	humidité irrégulière		27,7	
Terre séchée à l'air	2,5		4,5	

Il apparaît donc que la structure intervient dans la rétention de l'eau, du moins après une humectation rapide.

Les sols sableux à prédominance de sables grossiers ont un comportement dans une certaine mesure analogue à celui des fractions agrégées; quelques jours après l'arrosage le profil hydrique présente une valeur assez constante sur toute la profondeur humectée. Mais comme le ressuyage se poursuit pendant un temps très long, le profil hydrique se déplace par translation et il est difficile de préciser sa valeur limite. Il n'y a donc pas d'équilibre apparent.

Sols instables. — Les profils hydriques à l'équilibre sont différents suivant qu'on considère les fractions agrégées ou les fractions fines. Pour ces dernières, on constate, comme avec les terres stables, un gradient d'humidité sensible sur toute la profondeur humectée. Avec la fraction agrégée, le profil hydrique ne présente pas la même régularité; le plus souvent on

observe un à deux « palliers » correspondant à des degrés différents de délitement des mottes. Le « pallier supérieur » se manifeste dans la partie de la colonne où les mottes sont délitées par le passage de l'eau. Le « pallier inférieur », plus court et moins régulier, correspond aux mottes qui se sont conservées intactes. Dans ce cas, il apparaît que non seulement la structure, mais également son degré de dégradation, interviennent dans la rétention de l'eau. On conçoit alors que la forme des profils hydriques soit particulièrement variable, tant en fonction de la structure de l'échantillon initial que du mode d'arrosage. A titre d'exemple, si l'humidité est exprimée par unité de poids de terre sèche, la rétention est particulièrement élevée pour la terre fine dans les tout premiers centimètres avec un arrosage intense, mais c'est la terre primitivement agrégée qui retient le plus d'eau en moyenne dans les 15 ou 20 premiers centimètres. Par contre, cette différence tend à s'inverser avec un arrosage ménagé.

En résumé, lorsqu'on humecte par gravité une terre sèche, il apparaît qu'avec une structure préalablement détruite, ou avec des terres à structure instable, on n'obtient pas après cessation de l'infiltration une humidité constante en fonction de la profondeur. La notion même de capacité de rétention n'est donc parfaitement définie que pour autant que la terre est stable et agrégée.

Ce comportement dépend de l'intensité de l'irrigation. Plus les apports sont ménagés (faible débit d'arrosage) et plus le sol tend à se comporter comme si la struture était stable.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) Avec les sables grossiers, le front progresse encore 5 mois après l'arrosage.

(*Laboratoire des Techniques culturales,*
I. N. R. A., Versailles.)

ALGOLOGIE. — *Sur l'alternance de générations et de phases cytologiques chez le* Sauvageaugloia griffithsiana (*Greville*) *Hamel.* Note (*) de Mme **Bernadette Caram**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les zoïdes des sporocystes uniloculaires du *Sauvageaugloia griffithsiana* (Phéophycée, Chordariacée), se développent en prothalles porteurs de gamétocystes pluriloculaires dont les zoïdes redonnent, par copulation, le sporophyte. L'étude de la mitose montre, dans les gamétocystes, un nombre chromosomique de $n = 10$ et, dans les cellules végétatives du sporophyte né de la copulation des zoïdes, $2n = 20$. Elle permet de conclure à un cycle diplohaplophasique normal.

Le genre *Sauvageaugloia*, créé par G. Hamel ([1]) pour le *Mesogloia griffithsiana* en raison des différences de structure interne qui distinguent cette espèce des vrais *Mesogloia*, appartient à la famille des Chordariacées. Le *Sauvageaugloia griffithsiana* vit sur les pierres, à mi-marée, dans des eaux propres et assez agitées. Sur nos côtes, on le trouve dans la Manche et l'Océan Atlantique. Il a été également signalé en Méditerranée. Il apparaît en été, de juin à septembre environ et ne porte que des sporocystes uniloculaires. Une autre espèce, décrite du Japon sous le nom de *S. ikomæ* (Narita) Inagaki ([2]), porte uniquement des sporocystes pluriloculaires. Le cycle d'aucune de ces deux espèces n'avait été étudié jusqu'à présent.

Des cultures de l'espèce européenne ont été établies, l'année dernière, à partir des zoïdes des sporocystes uniloculaires d'individus récoltés à Roscoff, dans une solution Erdschreiber. Ces zoïdes pyriformes, bi-flagellés, mesurent environ 7 μ; leur phototactisme est positif. Après avoir nagé durant quelques heures, ils se fixent; il faut noter qu'ils ont une forte tendance à s'agglomérer en masses compactes entourées d'une membrane unique. Toutefois, ces amas cellulaires finissent toujours par se désagréger. Par contre, aucune fusion vraie n'a été observée entre ces zoïdes.

Les zoïdes germent en filaments rampants, tantôt rayonnants, tantôt irréguliers qui peuvent, parfois, s'allonger et se ramifier considérablement. Environ deux mois plus tard, de ce thalle rampant vont naître des rameaux dressés porteurs d'organes pluriloculaires à une, deux ou trois séries de logettes qui rappellent souvent, par leur aspect, ceux du *Liebmannia*. Ces plantes sont des prothalles. Les gamétocystes, arrivés à maturité, libèrent leurs zoïdes; je n'ai pu suivre de très près le sort de ces derniers. Il est probable, comme nous le verrons plus loin qu'il y a copulation entre eux. Peu de temps après, ils donnent naissance à de nouveaux thalles rampants très longs et ramifiés. Sur certains de ces thalles apparaissent, de place en place, de petites plantes trapues, composées de cellules renflées formant un axe terminé par un poil incolore. Des filaments assimilateurs courts, opposés, à croissance intercalaire, se développent latéralement

sur cet axe. Des sporocystes uniloculaires ne tardent pas à apparaître sur ces plantules, insérés à la base des filaments assimilateurs.

Sur d'autres thalles des mêmes cultures se développent, en plusieurs points, des disques qui produisent des plantes dressées. Ces dernières se composent de faisceaux de filaments accolés, terminés chacun par un poil. Elles n'ont guère dépassé six à sept cellules de hauteur et n'ont pu être suivies plus loin.

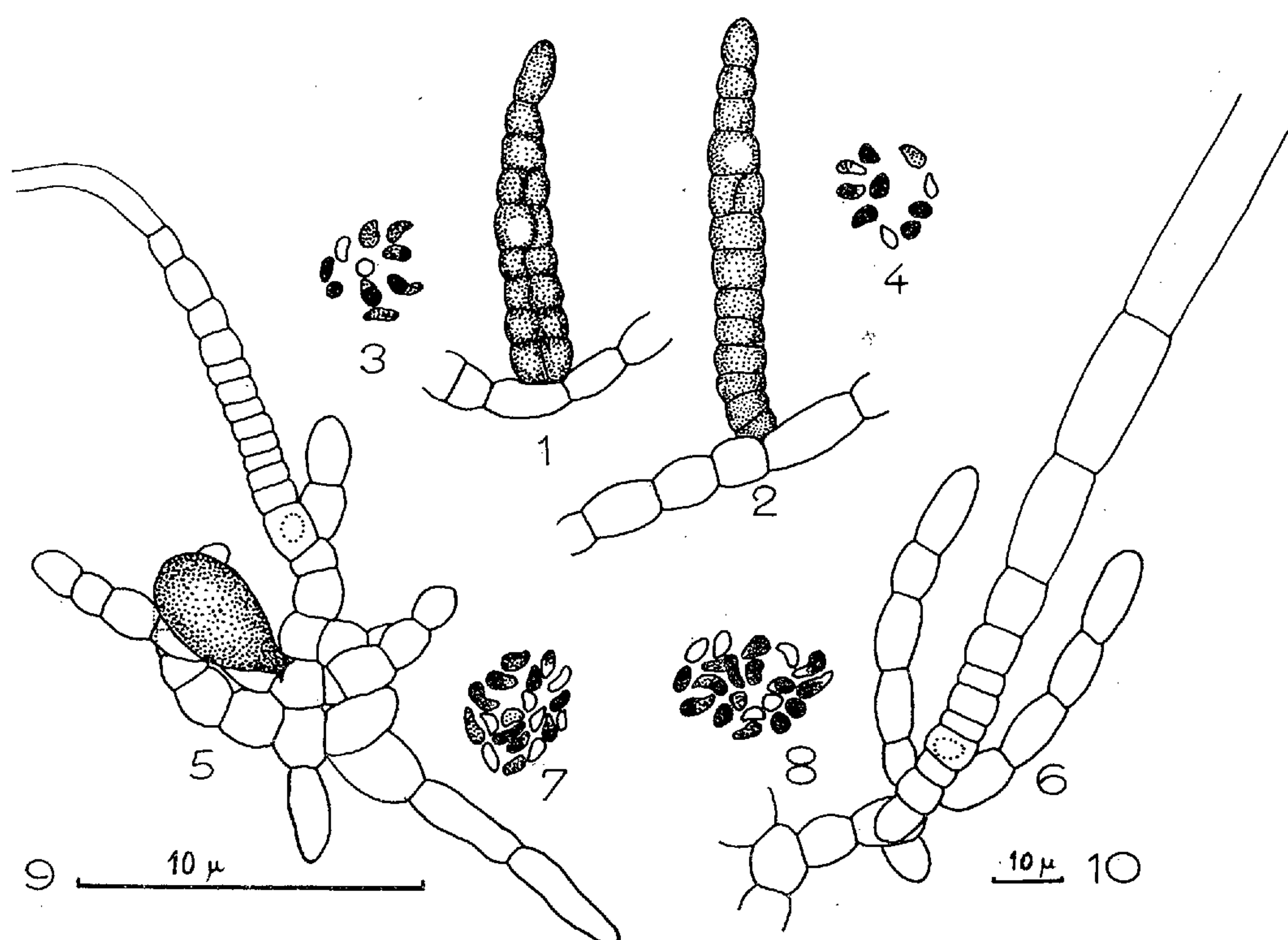


Fig. 1 et 2. — Sporocystes pluriloculaires sur les prothalles, montrant chacun une cellule avec un noyau en division (indiqué en blanc).
Fig. 3 et 4. — Deux stades de fin de prophase se rapportant aux figures 1 et 2 et permettant de compter $n = 10$.
Fig. 5 et 6. — Plantules diploïdes dont l'une porte un sporocyste uniloculaire.
Fig. 7 et 8. — Fin de prophase dans deux cellules des plantules diploïdes des figures 5 et 6 ($2n = 20$). 19 chromosomes visibles sur la figure 7.
Fig. 9. — Échelle se rapportant aux figures 3, 4, 7 et 8.
Fig. 10. — Échelle se rapportant aux figures 1, 2, 5 et 6.

Il apparaît pourtant que la structure du sporophyte, tel qu'on l'observe dans la nature, se trouve ici réalisée, à l'état d'ébauche, dans les premières plantules décrites ci-dessus, mais de façon plus cohérente dans les deuxièmes. Celles-ci appartiennent au même type de développement que celles que j'ai obtenues chez le *Chordaria flagelliformis* [3].

Un quart environ des cultures, au lieu de donner des sporophytes, ont produit, mêlés à ceux-ci, plusieurs générations de pléthysmothalles porteurs de sporocystes pluriloculaires (*fig.* 1 et 2).

L'étude caryologique des deux générations du *Sauvageaugloia* m'a permis de confirmer le déroulement de ce cycle. Dans les sporocystes pluriloculaires des prothalles, quelques stades de fin de prophase révèlent un nombre chromosomique de $n = 10$ (*fig.* 3 et 4). De même, les divisions végétatives, dans les filaments assimilateurs et les poils des jeunes plantules de deuxième génération, permettent de dénombrer une vingtaine de chromosomes (*fig.* 7 et 8).

Ces constatations autorisent à admettre qu'une copulation a eu lieu entre les deux générations, bien qu'elle n'ait pas été observée. S'il y a eu fécondation, il y a eu méiose, celle-ci se produisant normalement à la première division du sporocyste uniloculaire, dans le sporophyte des Phéophycées diplohaplophasiques.

En résumé, le *Sauvageaugloia griffithsiana* présente une alternance de générations classique chez les Chordariacées. L'étude de la mitose, réalisée pour la première fois chez une Algue de cette famille, apporte la preuve d'un cycle nucléaire diplo-haplophasique correspondant.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) *Phéophycées de France*, Paris, 2, 1935, p. XXXVIII et 171.

(2) *Scient. Papers Inst. Alg. Res.*, Hokkaido Univ., 4, 1958, p. 142.

(3) *Botan. Tidsskr.*, Copenhague, 52, 1955, p. 18.

(*Laboratoire de Biologie végétale marine,*
Faculté des Sciences, Paris et *Station Biologique, Roscoff.*)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Structure et disposition des tubes criblés dans* Psilotum triquetrum *Sw.* Note (*) de Mme **Alix David**, présentée par M. Roger Heim.

On observe dans les tiges du *Psilotum triquetrum* des cellules criblées typiques, anucléées, qui possèdent des cribles transversaux très fins et des cribles latéraux plus grossiers. Ces cellules existent non seulement entre les pôles ligneux, mais également à l'extérieur de ceux-ci. La tige du *Psilotum* possède donc une disposition centrique.

La morphologie et l'anatomie du *Psilotum triquetrum* ont été étudiées depuis longtemps mais la plupart des auteurs ont surtout considéré la reproduction. L'appareil conducteur et plus particulièrement le tissu libérien semblent avoir été négligés. Les seules précisions sur ce tissu proviennent de S. Ford ([1]) qui, n'ayant reconnu ni pores, ni plages criblées, conclut que le terme de tubes criblés ne peut pas être employé. Dans ces conditions il nous a paru utile de reprendre ce travail.

Les plants de *Psilotum* parviennent des serres chaudes du Parc de la Tête d'Or à Lyon. Les colorations employées sont l'hématoxyline ferrique et le Feulgen après fixation au Helly; le vert de méthyle-pyronine après fixation au Carnoy.

Nous avons principalement étudié les tiges qui atteignent parfois 5 mm de diamètre car le liber y est particulièrement développé. Or ces tiges sclérifiées sont très difficiles à inclure dans la paraffine, de sorte que j'ai dû effectuer les coupes avec un microtome à congélation.

L'observation des membranes a souvent été faite sur des coupes colorées au carmin-vert d'iode après traitement à l'hypochlorite.

Sur des coupes longitudinales ainsi traitées, on remarque que les cellules qui constituent le liber sont toutes plus ou moins allongées. Certaines cependant se distinguent des autres par une paroi plus épaisse, plus colorable et par la présence de cloisons transversales, minces, légèrement inclinées, typiquement bien que finement criblées. Au niveau du crible, le diamètre de la cellule s'accroît comme chez beaucoup d'Angiospermes. La finesse de ces cribles et la difficulté avec laquelle ils se colorent peuvent expliquer qu'ils soient restés inaperçus jusqu'à ce jour. Les parois longitudinales présentent par places des plages plus grossièrement criblées : *il s'agit donc de tubes criblés.* Ces cribles transversaux et longitudinaux sont impossibles à reconnaître sur du matériel non traité à l'hypochlorite. Ils sont en effet masqués, principalement les cribles transversaux, par des corpuscules fortement colorés en noir par l'hématoxyline et déjà signalés par S. Ford comme étant de même nature que les sphérules réfringentes décrites dans les tubes criblés de nombreuses fougères. Ces cellules criblées sont anucléées mais contiennent des masses de taille variable, parfois

assez grosses, colorables en rouge par la réaction de Feulgen, en vert par le vert de méthyle.

La différenciation des tubes criblés est facile à analyser sur les coupes colorées à l'hématoxyline. Dans le procambium, certaines cellules, encore à peine allongées, se distinguent de leurs voisines par de très fines granulations noires, souvent groupées. A ce stade leur noyau est normalement constitué. Si l'on suit l'évolution de ces cellules on observe un allongement progressif de la cellule tandis que les granulations grossissent et donnent les corpuscules réfringents. *Leur noyau se désagrège, la chromatine se disperse en masses de taille variable* qui sont les corpuscules Feulgen positifs, décrits plus haut.

Sur une coupe transversale, on reconnaît les tubes criblés à leur paroi plus épaisse, à la présence de corpuscules réfringents et de granulations Feulgen positives. Les cribles latéraux et transversaux sont également visibles sur des coupes javellisées.

Ces tubes criblés étant très faciles à repérer même sans l'observation des cribles, il est aisé de rechercher leur répartition. Nous avons ainsi constaté que, s'ils existent entre les pôles ligneux, *ils sont également très nombreux entre l'endoderme et les pôles ligneux.* Dans ce dernier cas ils sont situés assez souvent directement sous l'endoderme.

Ces observations conduisent donc à réviser profondément les idées classiques sur l'anatomie de la tige du *Psilotum* : la disposition du bois et du liber, toujours décrite jusqu'à ce jour comme alterne, est en réalité centrique, puisque le liber forme un véritable anneau autour du bois.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) S. Ford, *Ann. Botany*, 18, 1904, p. 588-605.

(*Laboratoire de Microbiologie et de Mycologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des acides quinique et shikimique, de la bergénine et des hétérosides chez quelques Hamamélidacées.* Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La liqueur acétonique d'épuisement d'une poudre de feuilles sèches d'*Hamamelis virginiana* ayant laissé déposer des cristaux d'acide quinique, je me suis proposé de rechercher ce composé — et l'acide shikimique — chez d'autres plantes de la même famille.

Le présent travail comprend des dosages d'acidité libre hydrosoluble et des essais d'extraction à l'aide de méthodes déjà décrites [1]. Par la même occasion, en utilisant quelques variantes de ces méthodes, la recherche a été étendue à la bergénine, aux itols et aux hétérosides.

Les 17 Hamamélidacées examinées se classent comme suit :
Hamamelidoideæ : *Hamamelis japonica* Sieb. et Zucc.; *H. mollis* Oliv.; *H. vernalis* Sarg.; *H. virginiana* L.; *Corylopsis glabrescens* Franch. et Sav.; *C. pauciflora* Sieb. et Zucc.; *C. platypetala* Rehd. et Wils.; *C. sinensis* Hemsl.; *C. spicata* Sieb. et Zucc.; *C. Wilmottiæ* Rehd. et Wils.; *Fortunearia sinensis* Rehd. et Wils.; *Parrotia persica* C. A. Mey.; *Parrotiopsis Jacquemontiana* Rehd.; *Fothergilla major* Lodd.; *Distylium racemosum* Sieb. et Zucc.; *Sycopsis sinensis* Oliv.

Liquidambaroideæ : *Liquidambar styraciflua* L.

Acidité hydrosoluble. — L'acidité libre hydrosoluble (exprimée en grammes de H_2SO_4 pour 100 g de matériel sec) atteint 3,42 pour les jeunes feuilles de *Sycopsis* au début de mai, 3,33 pour les fruits verts de *Liquidambar* en août : ce maximum est comparable à celui des Anacardiacées les plus acides. Les jeunes feuilles des autres espèces ont une acidité comprise entre 1,70 et 2,37 (celles du *Fortunearia* seulement 0,80). Les jeunes rameaux sont toujours moins acides que les feuilles (*Parrotia*, 0,35; *Sycopsis*, 1,33).

Les variations de l'acidité des feuilles au cours de la végétation ont été suivies dans quelques cas : *Hamamelis vernalis :* fin avril, 2,22; juillet, 1,26; septembre, 1,11; fin octobre (feuilles tombantes), 1,16. *Parrotia :* fin avril, 2,30; mai, 2,63; juin, 1,98; juillet, 1,90; août, 1,57; septembre, 1,96; octobre, 1,25. *Sycopsis :* mai (feuilles jeunes), 3,20; juillet, 2,56; septembre, 2,02; novembre, 2,16; mai (feuilles âgées d'un an), 1,73. *Liquidambar :* début mai, 1,65; juin, 2,64; juillet, 2,32; août, 2,25; septembre, 1,83; octobre (feuilles jaunes tombantes), 2,66. Les pH varient entre 3,2 et 4,7. Ainsi, comme chez les Gymnospermes et les Anacardiacées, l'acidité est maximale dans les jeunes feuilles ou dans celles qui ont atteint leur complet développement; la diminution au cours de l'été est parfois suivie d'un relèvement vers l'automne.

La défécation des liqueurs aqueuses par le sous-acétate de plomb donne des précipités abondants qui enlèvent une partie des acides. Après élimination du plomb et de l'acide acétique, les liqueurs déféquées ne renferment plus qu'une fraction de l'acidité initiale : 11 % pour les jeunes feuilles de *Sycopsis*, 48 % pour celles de *Liquidambar* (août). Les acides quinique et shikimique qui s'y trouvent sont donc loin d'être les seuls acides existant à l'état libre dans les feuilles.

Acides quinique et shikimique. — L'acide quinique a été isolé des feuilles de toutes les espèces examinées, à l'exception des *Fortunearia* et *Liquidambar*. Rendements pour 100 g sec : *Parrotia*, 3,5 (maximum); la plupart des autres espèces, 0,4 à 1,1; *Fothergilla* et *Sycopsis*, 0,15. Pour quelques espèces, plusieurs extractions ont été effectuées au cours de la végétation. Rendements : *Hamamelis virginiana :* fin avril, 1,05; juillet, 0,3; septembre, 0. *Parrotia :* fin avril, 2,8; mai, 3,5; juin, 2,1; juillet, 3,0; août, 3,2; fin septembre, 0. Comme chez les Gymnospermes et les Anacardiacées, l'acide quinique ne peut plus être extrait des feuilles récoltées à l'automne : il s'y trouve sans doute en quantité trop faible. Aucune des 15 espèces à acide quinique n'a fourni d'acide shikimique : leurs liqueurs estéro-acétiques n'ont pas présenté de déviations lévogyres importantes pouvant laisser supposer sa présence.

L'acide shikimique a seulement été obtenu à partir du *Liquidambar*. Rendements : feuilles en mai, 0,3; juillet, 4,0; août, 5,3; début octobre, 1,6; fin octobre (feuilles jaunes tombantes), 3,9; fruits en août, 5,2 à 7,8; écorces, 0,1. Sa présence explique les fortes déviations lévogyres des liqueurs déféquées (pour 100 ml = 100 g : feuilles en août, — 31°). Ainsi, l'acide shikimique atteint son maximum au milieu de l'été; les feuilles tombantes en renferment encore beaucoup (un fait analogue a été constaté chez le *Ginkgo biloba*). La teneur élevée des fruits reste cependant inférieure à celle des fruits d'*Illicium religiosum* où cet acide a été découvert. En raison de la facilité d'extraction, le *Liquidambar* peut être utilisé comme source d'acide shikimique. A ma connaissance, les acides quinique et shikimique n'avaient pas encore été signalés chez les Hamamélidacées.

Bergénine. — Les écorces et les feuilles des six espèces de *Corylopsis* et les écorces du *Fortunearia* ont fourni une cristallisation de bergénine (en liqueur estéro-acétique). La méthode utilisée avec défécation s'est révélée avantageuse pour déceler cette substance dans un matériel qui en contient peu. Rendements : de 0,08 à 1,4 (écorces souvent plus riches que feuilles). Identification : F hydraté 145-150°, anhydre 234°, $[\alpha]_D$ — 41° (méthanol), composition centésimale conforme à la formule $C_{14}H_{16}O_9$. Ce dérivé de l'isocoumarine avait déjà été isolé des écorces de *Corylopsis spicata* par S. Hattori [2].

La présence de bergénine dans les *Corylopsis* et le *Fortunearia* établit une liaison entre ces deux genres qui appartiennent d'ailleurs à la même

tribu des Corylopsideæ. Elle marque également un rapprochement avec les Saxifragacées où plusieurs auteurs ont extrait la bergénine des racines d'espèces herbacées (*Bergenia* ou *Saxifraga*, *Astilbe*, *Rodgersia*, *Peltoboykinia*). Un tel rapprochement s'accorde avec la classification d'Engler où les Hamamélidacées et Saxifragacées sont rangées dans le même sous-ordre des Saxifragineæ, non avec celle d'Hutchinson où les Lignoseæ et Herbaceæ constituent des phylums différents.

Aucun itol n'a été obtenu à partir des espèces examinées. L'absence de sorbitol (vérifiée par acétylation d'extraits) et d'acide cyanhydrique (vérifiée dans l'eau distillée des jeunes feuilles) distingue nettement les Hamamélidacées des Rosacées.

Hétérosides. — Dans l'extrait déféqué sirupeux des écorces de *Liquidambar*, un hétéroside a cristallisé après repos. Rdt 0,14. Il se présente en prismes (ou lames en segments de cercles), très peu solubles dans l'acétate d'éthyle, non acides au bicarbonate de sodium, F 170-185°. Il donne avec H_2SO_4 les mêmes colorations que l'aspéruloside des *Escallonia* (Saxifragacées) [3] et le monotropéoside du *Monotropa Hypopitys* (Pirolacées) [4]. Comme eux, il montre par hydrolyse acide une coloration bleue suivie d'un précipité bleu noir. Cependant, il diffère de l'aspéruloside (aiguilles solubles dans l'acétate d'éthyle, F 125-129°) et du monotropéoside (prismes acides au bicarbonate de sodium, F 165-175°) et paraît être un composé nouveau. Je poursuis son étude.

L'hydrolyse acide des liqueurs déféquées a montré la présence de cet hétéroside dans tous les organes examinés du *Liquidambar* (bois, feuilles, fleurs, fruits). Par contre, aucune Hamamelidoideæ n'en contient (absence de coloration bleue). Ainsi, le *Liquidambar* qui est déjà nettement distinct des Hamamelidoideæ par son exsudation balsamique (styrax d'Amérique) s'en éloigne encore par son acide shikimique et son hétéroside à aglycone oxydable. Sa position dans une sous-famille différente se voit donc confirmée par des caractères biochimiques.

Deux autres hétérosides cristallisés, isolés d'un *Corylopsis* et du *Fortunearia*, feront l'objet d'une autre Note.

En résumé, l'acide quinique a été isolé de 15 espèces d'Hamamelidoideæ, l'acide shikimique du *Liquidambar styraciflua*, la bergénine de sept espèces de Corylopsideæ (*Corylopsis*, *Fortunearia*). En outre, le *Liquidambar* a fourni un hétéroside cristallisé voisin de l'aspéruloside et du monotropéoside.

(1) V. Plouvier, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 603; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1563; 250, 1960, p. 1721.
(2) S. Hattori, *Chem. Abst.*, 24, 1930, p. 1862.
(3) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1643.
(4) M. Bridel, *Journ. Pharm. Chim.*, 29, 1924, p. 96.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

ENTOMOLOGIE. — *Recherches sur la spécificité de* Xyloterus lineatus *OL.* (*Coléoptère* Scolytidæ). Note (*) de M. **Constantin Chararas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De très nombreuses études ont déjà été consacrées à *Xyloterus lineatus* Ol. car il s'agit d'un Insecte qui pratique des galeries pénétrantes et provoque ainsi une très forte dépréciation du bois. Les travaux de Hartig, Hubbard, Neger, Schneider-Orelli, Vichmann, Wagner et de Hadorn, entre autres, ont contribué à faire connaître la biologie très particulière de cet Insecte en précisant les relations symbiotiques qui existent entre *Xyloterus* et un champignon *Ambrosia*. On sait ainsi que *Xyloterus* introduit lui-même dans ses galeries ce champignon qui constitue l'élément nutritif essentiel des adultes et des larves. Mais si de nombreux auteurs ont effectué des recherches très poussées dans ce domaine, la question du preferendum de l'espèce n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude particulière. Pour ce motif, nous nous proposons de montrer que certaines caractéristiques physiologiques de la plante-hôte et certaines essences s'avèrent plus particulièrement propices à l'installation de *Xyloterus lineatus* OL.

Nos recherches ont été réalisées en laboratoire et sur le terrain, dans différents peuplements forestiers des Alpes (Salève, Morgins, Sixt, Seythenex) et du Morvan (forêt de Saint-Prix). Dans tous les cas, nous avons pu constater que l'Insecte attaque exclusivement les arbres dépérissants, les chablis, les troncs abandonnés à terre et tous les sujets présentant des troubles physiologiques graves. Au contraire, les arbres abattus au début mars sont visiblement évités par les Insectes lors de l'essaimage de printemps (avril-mai) car ils sont encore trop frais, et le liquide cortical conserve sensiblement la composition et la concentration caractéristiques des arbres vigoureux. De façon plus générale, le preferendum de *Xyloterus lineatus* OL. peut se résumer comme suit :

A. *En ce qui concerne les propriétés de la plante-hôte.* —

1° Les arbres vigoureux coupés en mars restent à l'abri des attaques de *Xyloterus* jusqu'en juillet-août, époque du second essaimage.

2° Les arbres vigoureux coupés en avril-mai ne peuvent pas être attaqués avant le mois d'août; mais s'ils ne sont pas attaqués dans le courant de l'été, ils ne doivent pas être utilisés comme arbres-pièges pour l'essaimage du printemps suivant, car ils n'exercent plus alors aucune attractivité à l'égard de *Xyloterus*, surtout si l'humidité de l'écorce et de l'aubier est inférieure à 8 %.

3° *Xyloterus* manifeste une prédilection très nette pour les troncs abattus de septembre jusqu'à la fin janvier et laissés sous écorce jusqu'en avril-mai; ces bois réunissent les conditions optimales pour l'évolution de l'espèce lorsqu'il s'agissait d'arbres dominés, cachectiques ou en voie de déséquilibre physiologique et dont la pression osmotique était d'environ 7,2 atm. avant l'abattage.

4° L'Insecte vit presque exclusivement sur les troncs non écorcés qui sont attaqués dans la proportion de 89 à 92 fois sur 100, mais l'humidité

du bois joue également un rôle très important et il ne fait aucun doute que *Xyloterus* évite les arbres secs (humidité 6 à 11 %) pour rechercher une humidité corticale de l'ordre de 46 à 64 %.

B. *En ce qui concerne la localisation préférentielle sur certaines essences.* — En éprouvant deux à deux les principales essences résineuses, nous avons obtenu les résultats suivants, exprimés en pourcentage d'Insectes installés respectivement sur chaque essence.

		Nombre de tests.				
		1.	2.	3.	4.	Moyenne.
Abies pectinata	*Abies*........	72 %	59 %	63 %	71 %	66 %
+ *Picea excelsa.*	*Picea*........	28	41	37	29	34
Abies pectinata	*Abies*........	88	92	87	96	91
+ *Pinus sylvestris.*	*Pinus*........	12	8	13	4	9
Abies pectinata	*Abies*........	96	87	82	88	88
+ *Larix europea.*	*Larix*.......	4	13	18	12	12
Abies pectinata	*Abies*........	88	97	92	98	94
+ *Pinus Weymouth.*	*Pinus*........	12	3	8	2	6
Picea excelsa	*Picea*........	74	68	72	75	72
+ *Pinus sylvestris.*	*Pinus*........	26	32	28	25	28
Picea excelsa	*Picea*........	96	99	96	98	97
+ *Juniperus communis.*	*Juniperus*....	4	1	4	2	3
Picea excelsa	*Picea*........	100	100	100	100	100
+ *Thuya occidentalis.*	*Thuya*.......	0	0	0	0	0
Picea excelsa	*Picea*........	96	94	97	92	95
+ *Pseudotsuga douglasii.*	*Pseudotsuga*..	4	6	3	8	5

1° A la lumière de ces constatations, *Abies pectinata* doit donc être considéré comme l'essence de prédilection de *Xyloterus lineatus* OL. qui peut cependant attaquer également *Picea excelsa.*

2° En présence d'*Abies*, le pouvoir attractif de *Picea* diminue très sensiblement.

3° En l'absence d'*Abies*, au contraire, l'attractivité exercée par l'épicéa augmente considérablement pour atteindre 75 % en présence de *Pinus sylvestris*, 98 % en présence de *Juniperus communis* et même 100 % en présence de *Thuya occidentalis.*

4° Il faut signaler que *Xyloterus lineatus* OL. peut attaquer exceptionnellement *Pinus Weymouth*, *Juniperus communis* ou *Pseudotsuga douglasii*, mais il est remarquable de noter qu'aucun insecte ne s'est jamais installé sur *Thuya occidentalis.*

5° En poursuivant les observations sur les différents échantillons attaqués, nous avons constaté que l'évolution s'effectue toujours dans de meilleures conditions sur *Abies* et *Picea.*

Par ailleurs, de nombreux tests nous ont montré que *Xyloterus* manifeste un chimiotropisme positif pour divers composants terpéniques des oléorésines en solution très diluée, et plus spécialement pour l'α-pinène et le

β-pinène aux doses de 2 à 3,5 ‰, ainsi que pour le Δ-3-carène à 1 ‰. Nous en concluons que si les échantillons d'*Abies* et de *Picea* coupés depuis 6 mois environ sont tout particulièrement attaqués, ce doit être en raison du processus d'oxydation lente des corps terpéniques à l'air; sur les troncs abattus depuis un certain temps, cette oxydation se trouve favorisée par l'humidité croissante des cellules corticales imbibées d'eau, et contribue ainsi dans une large mesure à modifier les propriétés physico-chimiques de l'arbre-hôte, qui ne présente plus les caractéristiques d'un sujet vigoureux, sans être encore un arbre mort en voie de décomposition. A ce stade, l'analyse du liquide cortical nous a donné en effet une pression osmotique de 4,6 à 5,7 atm. et une teneur en glucides sensiblement réduite par rapport aux arbres sains. Il est donc indiscutable que *Xyloterus lineatus* OL. attaque les arbres atteints d'un très net déséquilibre physiologique, ou mieux encore les troncs abattus; mais dans tous les cas, cet insecte exige un taux d'humidité de l'écorce et de l'aubier supérieur à 8 %.

L'humidité de l'aubier constitue en effet une condition essentielle pour la nutrition des larves car le champignon *Ambrosia* se développe plus facilement et imprègne mieux les fibres ligneuses en milieu humide (de 42 ou 46 % jusqu'à 62 %). En corrélation certaine avec la présence du champignon, nous avons constaté d'autre part une augmentation très nette de la teneur en matières azotées dans la zone où s'effectue l'évolution larvaire; c'est ainsi qu'en analysant divers échantillons de *Picea excelsa*, nous avons trouvé dans l'aubier les taux suivants :

échantillon non attaqué : 0,32 % d'azote;
échantillon légèrement attaqué : 0,68 % d'azote;
échantillon fortement attaqué : 0,81 % d'azote
(attaque datant de 3 mois avec évolution larvaire très avancée).

De façon analogue, le taux de glucides atteint son maximum dans la région des vaisseaux criblés, alors que le bois de cœur se caractérise par une très nette diminution des principaux éléments nutritifs, aussi bien glucidiques qu'azotés. Il apparaît ainsi que les larves évoluent précisément dans la zone la plus riche en glucides et en azote.

En résumé, la vie et l'évolution de *Xyloterus lineatus* OL. sont étroitement liées aux caractéristiques physiologiques de la plante-hôte, comme il est de règle chez tous les *Scolytidæ*; mais cette espèce exige des conditions très particulières, car la présence du champignon *Ambrosia* intervient pour modifier les constituants biochimiques de l'arbre attaqué et créer ainsi un complexe de facteurs liant l'insecte à la plante-hôte.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique, 16, rue Claude-Bernard, Paris, 5e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Culture* in vitro *de gonades embryonnaires de Desman* (Galemys pyrenaicus *G.*, *Mammifère-Insectivore*). Note (*) de M. **Antoine Peyre**, transmise par M. Albert Vandel.

Des ovaires et des testicules embryonnaires de Desman sont explantés *in vitro* peu après le stade de différenciation suivant la technique de Wolff et Haffen. L'association testicule-ovaire ne provoque ni la féminisation du testicule ni la masculinisation de l'ovaire.

La culture organotypique a permis chez les Amniotes d'apprécier en dehors de l'organisme les potentialités morphogénétiques et endocrines des gonades. Chez les Oiseaux, Wolff et Haffen [1] ont mis en évidence la différenciation aberrante des gonades droites et gauches de l'embryon de Poulet : les premières donnent un testicule, les secondes un ovo-testis. Chez le Canard, l'évolution des gonades est normale et l'association ovaire-testicule permet d'obtenir la féminisation du testicule [2].

Chez les Mammifères, Wolff [3] sur la Souris confirme les résultats de Martinovitch [4]. A partir de gonades indifférenciées, il obtient des ovaires et des testicules dans la plupart des cas stériles. Avec des gonades de Lapin et de Rat, Holyoke et Béber [5] réalisent des associations ovaires-testicules. Ils constatent un certain retard dans le développement de l'ovaire et interprètent certaines formations médullaires comme ressemblant à des cordons testiculaires. Il semble qu'il y ait là une convergence de structure nullement significative. A notre connaissance, aucune transformation testiculaires de l'ovaire n'a été obtenue chez les Mammifères. Une certaine inhibition de l'ovaire a été observée récemment; la méthode réalisée par Salzgeber [6] consiste à cultiver d'abord l'association ovaire de Souris-testicule de Poulet et de la greffer ensuite dans le cœlome d'un jeune embryon de Poulet. La différenciation d'ovocyte en follicile primordial est inhibée. Woff et Weniger [7] ont montré aussi que dans l'association testicule de Canard-testicule de Souris, ce dernier exerce une action féminisante sur le testicule de Canard.

Nous avons utilisé la technique sur milieu gélosé mise au point par Wolff et Haffen [8]. La difficulté de capture des femelles gestantes nous a obligé à modifier la technique d'explantation qui se fait en deux temps : explantation des gonades sur milieu T [9], puis quelques heures après repiquage sur milieu standard frais à base d'extrait embryonnaire de Bœuf [10]. La durée de culture est de quatre jours et cette série a été réalisée avec des gonades d'embryons au stade VII et VIII (embryons de 20 à 22 mm). Quatorze gonades ont été explantées dont dix femelles et quatre mâles.

Précisons d'abord la structure histologique des gonades au stade de prélèvement :

— Dans le testicule, les tubules séminifères sont bien formés et contiennent de nombreux gonocytes en multiplication. La glande interstitielle est bien développée. La gonade est entièrement entourée par un épithélium germinatif en involution, mais de nombreux gonocytes épars ou groupés (dont beaucoup sont en division) se trouvent dans cet épithélium et dans la zone sous-jacente, ébauche de la future albuginée. Cette structure, comme nous l'avons déjà signalé ([11]), met en évidence les potentialités d'ovo-testis du testicule à ce stade. Dans l'ovaire, l'épithélium germinatif est en rapport étroit avec la partie centrale de l'organe remplie de gonocytes en multiplication active; il n'y a pas de *tunica albuginea*. Des travées plus ou moins nettes se distinguent. Les gonocytes sont à un stade indifférencié et en tous points semblables à ceux du testicule. A ce stade, l'organogenèse débute, les canaux de Wolff commencent à involuer mais la flexion dans le sens mâle du tractus et du tubercule génital est encore nette. L'ovaire ne présente aucune structure intersexuée.

L'analyse histologique des explants peut se résumer de la façon suivante.

La structure testiculaire n'est guère différente de la gonade embryonnaire, les tubules testiculaires sont dilatés et contiennent de nombreux gonocytes. Dans la partie centrale, l'explant est moins sain et l'on trouve dans la lumière des débris de gonocytes. Le tissu intertubulaire est très développé, on y décèle des cellules interstitielles. L'épithélium germinatif a disparu mais quelques gonocytes extra-tubulaires persistent encore.

La structure de l'explant femelle est celle d'un ovaire fertile avec de nombreux gonocytes. L'épithélium germinatif a une structure endothéliforme, mais il n'y a pas de formation albuginée, et dans la partie basale en contact avec la gélose on peut remarquer quelques cordons stériles mal délimités. La structure des gonocytes est identique à celle des gonocytes testiculaires.

Nous avons réalisé des parabioses en associant des testicules et des ovaires sectionnés transversalement par leur surface de section, de façon à mettre en contact leur zone médullaire. La structure testiculaire est identique à celle du témoin. L'ovaire n'est pas modifié et si la médulla en rapport avec la zone testiculaire présente des formations cordonales mal définies, elles ne peuvent être assimilées à des formations mâles; l'épithélium germinatif a parfois une structure endothéliforme plus accusée. Les gonocytes mâles et femelles ont un aspect cytologique identique.

Ces résultats suggèrent les interprétations suivantes :

— Les potentialités d'ovo-testis du testicule ne se manifestent pas en culture. L'épithélium germinatif involue rapidement, tout se passe comme si l'explantation favorisait une différenciation plus rapide que chez l'embryon. Associé à l'ovaire, le testicule ne se féminise pas.

— L'ovaire en culture évolue normalement et ne présente aucune

formation aberrante aussi bien chez le témoin qu'associé au testicule. Il n'y a pas de masculinisation de l'ovaire à ce stade.

Conclusions. — Les sécrétions féminisantes de l'ovaire fœtal ne sont pas capables de provoquer la féminisation du testicule et, inversement les sécrétions masculinisantes du testicule ne peuvent masculiniser l'ovaire. Il se peut que ces actions androgènes et gynogènes soient possibles à des stades antérieurs au stade VII ou VIII.

— L'organogenèse des gonades chez *Galemys* nous a révélé une évolution normale de l'ovaire qui rappelle celle des Rongeurs. Les formations médullaires (cordons et cellules interstitielles) que nous avons signalées chez l'adulte et l'immature ([12]) apparaissent après la naissance, par conséquent après la phase de masculinisation fœtale du tractus et du tubercule génital. C'est donc à partir d'une gonade potentiellement ovarienne ou corticale — comme nous le confirme l'explantation — que vont se former les cordons médullaires de la femelle immature.

(*) Séance du 19 décembre 1960.
(1) *Ann. Endocr.*, 13, 1952, p. 724.
(2) *Archiv. Anat. Micro. Morph. Exp.*, 41, 1952, p. 184.
(3) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1712.
(4) *Proc. Roy. Soc. London*, 125, 1938, p. 232.
(5) *Science*, 128, 1958, p. 1082.
(6) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1576.
(7) *J. Embr. Exp. morph.*, 2, 1954, p. 161.
(8) *Texas Report on Biology and Medi.*, 1952.
(9) Gélose avec glucose et gélose.
(10) Produits Difco.
(11) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3615.
(12) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1139.

(Laboratoire de Zoologie et Institut de Physiologie, Faculté des Sciences, Toulouse.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Étude préliminaire du décodage des informations contenues dans le signal acoustique territorial du Rouge-gorge* (Erithacus rubecula *L.*). Note (*) de MM. **René-Guy Busnel** et **Jean-Claude Bremond**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude des chants très diversifiés dans le signal territorial du Rouge-gorge a été entreprise à l'aide d'un test d'attraction. Les résultats expérimentaux montrent que la succession des chants n'est pas construite et que, dans un chant, l'information est liée à une syntaxe des notes.

Les chants de certains Oiseaux possèdent une telle richesse de tonalités et de variations mélodiques qu'on peut se poser le problème de savoir si l'émetteur est capable de manier une syntaxe, et dans l'affirmative, quels seraient les rapports entre cette organisation et les éléments vecteurs de l'information.

Pour répondre à cette question, nous apportons quelques résultats de déchiffrement sur le chant territorial, très diversifié, du Rouge-gorge ♂, choisi comme premier oiseau d'étude.

Le schéma général du chant se définit par les caractéristiques extraites de sonogrammes (fréquence, rythme, durée, variations des niveaux). Les figures sont deux exemples isolés d'une analyse portant sur environ 600 chants, provenant de 15 individus, enregistrés dans la nature entre mars et juillet.

Les éléments constitutifs du chant sont les « notes » (n), classables en fonction de leurs fréquences. Elles sont groupées en « motifs » (m). L'ensemble des motifs constitue le chant dont la durée moyenne est de l'ordre de 3 s.

Dans le comportement naturel, l'oiseau émet des chants successifs qui sont très différents les uns des autres. Cette succession, que nous appellerons « une séquence », a une durée variable et comprend de 2 à 100 chants consécutifs séparés par des temps de silence représentant environ 60 % du temps total.

L'étude a été réalisée en fonction des réactions d'un oiseau récepteur, le chant territorial du Rouge-gorge ayant valeur de signal spécifique. Lorsqu'il est diffusé par haut-parleur dans la nature, à partir d'un enregistrement magnétique, au sein de territoires occupés par ces oiseaux, les réactions des récepteurs sont caractérisées par :

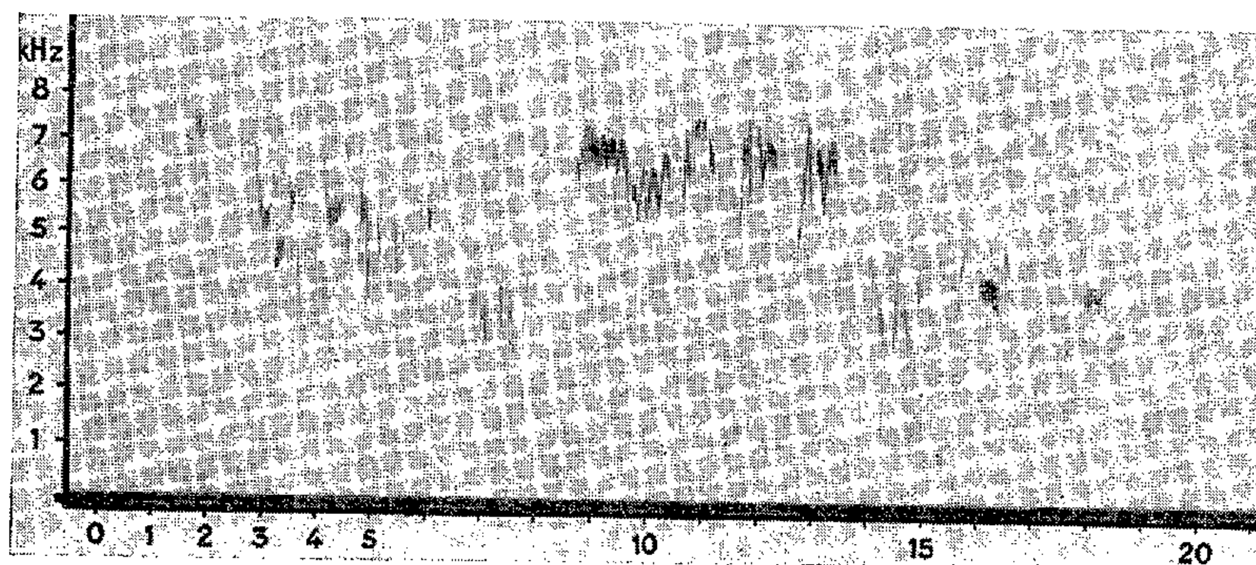
a. une phonotaxie, l'oiseau se déplace en direction de la source sonore et se maintient à son voisinage, le plus souvent perché à la verticale de celle-ci toutes les fois que les circonstances du lieu le permettent;

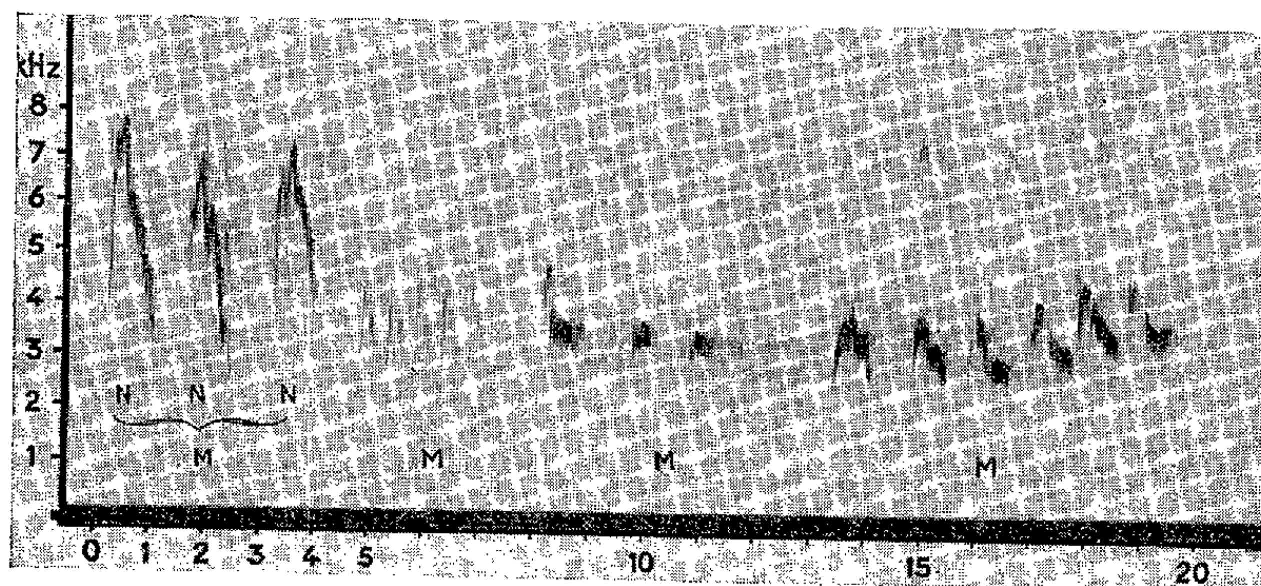
b. des attitudes gestuelles typiques (mise en évidence de signaux optiques : tache colorée de la poitrine, gonflements et plaquages de certaines plumes);

c. des phonoréponses constituées principalement par des chants.

Cet ensemble de réactions est le fait des ♂, mais il n'est pas rare de les observer chez les individus immatures (de juillet au début de l'hiver) et chez les ♀ en automne. Dans ce cas, certains éléments de ce comportement font défaut ou ne sont qu'ébauchés.

Tout d'abord, nous avons éprouvé les oiseaux avec une séquence naturelle de 1 mn contenant 12 chants consécutifs; ensuite, ceux-ci ont été permutés





Exemples de deux chants du Rouge-gorge
(analyse en fonction du temps exprimé en 0,1 s et de la fréquence exprimée en kilohertz).

au hasard; enfin deux d'entre eux, tirés au sort, ont été éprouvés isolément, mais avec une répétition toutes les 6 s de manière à donner une densité normale de signaux par unité de temps.

Les résultats de ces diverses expériences montrent que la réaction de l'oiseau est qualitativement et quantitativement presque identique à celle obtenue avec la séquence normale de chants. Ceci prouve que l'ordre des chants ne répond pas à une construction syntaxique et que cette organisation temporelle n'a pas de valeur informative, enfin, qu'un seul des chants d'une séquence est efficace et suffisant pour transporter l'information. La séquence de chants correspond donc à un taux de redondance considérable.

L'étude de la bande de fréquences, des temps de silence entre les notes et les motifs, des pentes d'attaque, et de l'ordre temporel des éléments constitutifs du chant a été faite d'une part au moyen du signal inversé temporellement et d'autre part au moyen d'une émission avec un ralenti de deux fois, c'est-à-dire modifiant les rapports de certaines valeurs physiques du signal (temps multipliés par 2 et fréquences acoustiques divisées par 2). Dans le cas du signal inversé, la réaction est très voisine de celle observée avec le signal normal. Avec le signal ralenti, la réaction n'est pas négative, mais de 30 % environ de celle provoquée par le chant normal. L'information n'est donc pas essentiellement liée aux paramètres modifiés dans ces deux types de tests, résultat qui confirme ce qui a déjà été obtenu sur d'autres Oiseaux [Corvidés notamment ([1])] et Insectes ([2]). Il ne semble donc pas y avoir dans l'organisation temporelle du chant de syntaxe interne.

Des chants dans lesquels on détruit l'organisation apparente des différents motifs en modifiant au hasard la position temporelle de toutes les notes, ne sont plus perçus comme signaux. Des notes (durée : 1 à 2.10^{-1} s) isolées au hasard et diffusées avec répétition en respectant un débit d'information comparable au rythme du chant naturel, sont également sans valeur informative.

De ces premiers résultats, on peut conclure que :

1° L'information semble supportée par une syntaxe des notes à l'intérieur des motifs, la note en elle-même étant dépourvue de sémantique.

2° L'information donnée par certains éléments du chant reste intelligible malgré des altérations physiques considérables de paramètres divers : fréquence des notes, pente d'attaque, temps de silence.

3° L'information contenue dans les séquences de chant territorial du Rouge-gorge ne repose pas sur une syntaxe liée à la sucession des chants.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

([1]) R.-G. Busnel et J. Giban, *Colloque sur la protection acoustique des cultures et autres moyens d'effarouchement des Oiseaux* (*Annales des Épiphyties*, série C, 1960, 246 pages, volume hors-série).

([2]) R.-G. Busnel, B. Dumortier et M.-C. Busnel, *Bull. Biol., Fr. et Belgique*, 90, fasc. 3, 1956, p. 219-286.

(*Laboratoire de Physiologie acoustique, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les oxydations réalisées à l'obscurité et à la lumière par les chloroplastes isolés.* Note (*) de M. **Yaroslav de Kouchkovsky**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les chloroplastes isolés des feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* sont incapables d'oxyder les acides du cycle tricarboxylique à la lumière comme à l'obscurité et la réaction de Hill n'est pas diminuée par l'addition de succinate. L'absorption propre d'oxygène est néanmoins plus élevée à la lumière qu'à l'obscurité.

Il a été suggéré que l'oxydation des acides du cycle tricarboxylique, dans les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger, est plus rapide à la lumière qu'à l'obscurité [1]. Il est connu, également, que les chloroplastes isolés ne sont pas capables d'oxyder les acides organiques à l'obscurité [2], [3] à l'exception de l'acide glycolique [4]. On peut se demander, néanmoins, si le surcroît d'oxydation de ces substances à la lumière ne se fait pas dans les chloroplastes aux dépens, non pas de l'oxygène moléculaire [ces organites semblant dépourvus d'activité cytochrome-oxydasique [5]], mais d'un précurseur de l'oxygène d'origine photosynthétique.

Les chloroplastes sont extraits suivant la technique exposée dans une précédente Note [5]. Les dosages de chlorophylle et d'azote protéique y sont également décrits. Les mesures concernant l'oxygène sont effectuées à 15° C selon la méthode manométrique de Warburg. Un éclairement d'environ 8 000 lx est obtenu à la base des fioles. Les chloroplastes sont amenés à la concentration de 0,5 mg de chlorophylle par millilitre (ou de 0,125 dans le cas de la réaction de Hill) en les suspendant dans une solution de tampon phosphate 0,05 M pH 6,5 additionné de saccharose 0,2 M ou de Na Cl 0,3 M. Les solutions d'acides utilisés comme substrats sont amenées à pH 6,5 à l'aide de soude et leur concentration est de 10^{-2} M dans chaque fiole. Le réactif de Hill employé est le ferricyanure de potassium à la concentration de $1,6.10^{-2}$ M.

Certaines expériences ont été répétées en faisant varier les concentrations de saccharose ou de Na Cl sans modification significative des résultats.

Substrats ajoutés.	Microlitres de O_2 absorbé par milligramme de chlorophylle et par heure.	
	Obscurité.	Lumière.
Tampon (témoins)	20	35
Pyruvate	18	32
Malate	19	35
Succinate	21	37
Fumarate	20	34
α-cétoglutarate	21	36
Citrate	20	34

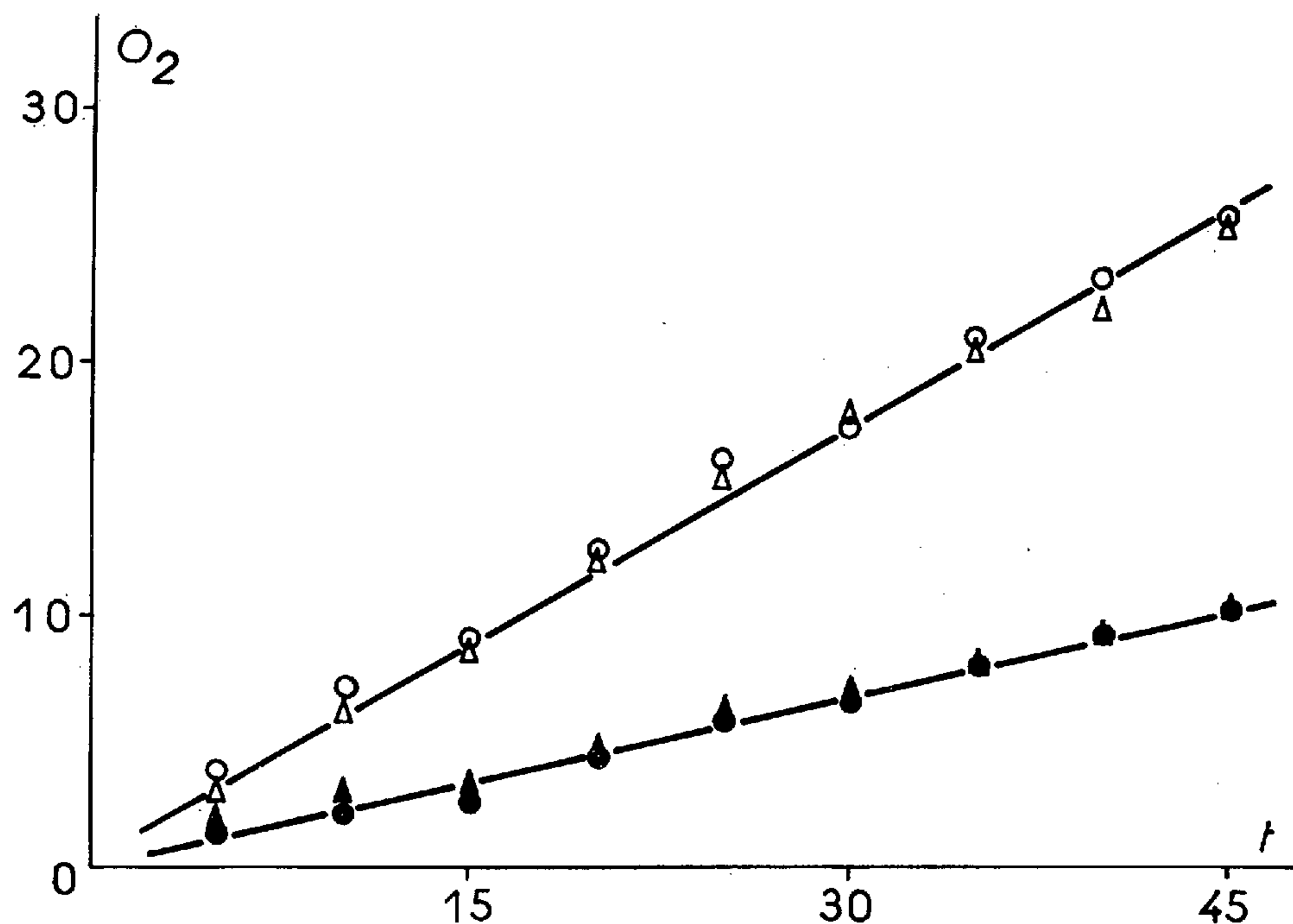


Fig. 1. — Activité des chloroplastes isolés en microlitres de O_2 absorbé par milligramme d'azote protéique (= 1,16 mg de chlorophylle). Temps t en minutes.
○, ● sans succinate; △, ▲ avec succinate;
●, ▲ obscurité; ○, △ lumière.

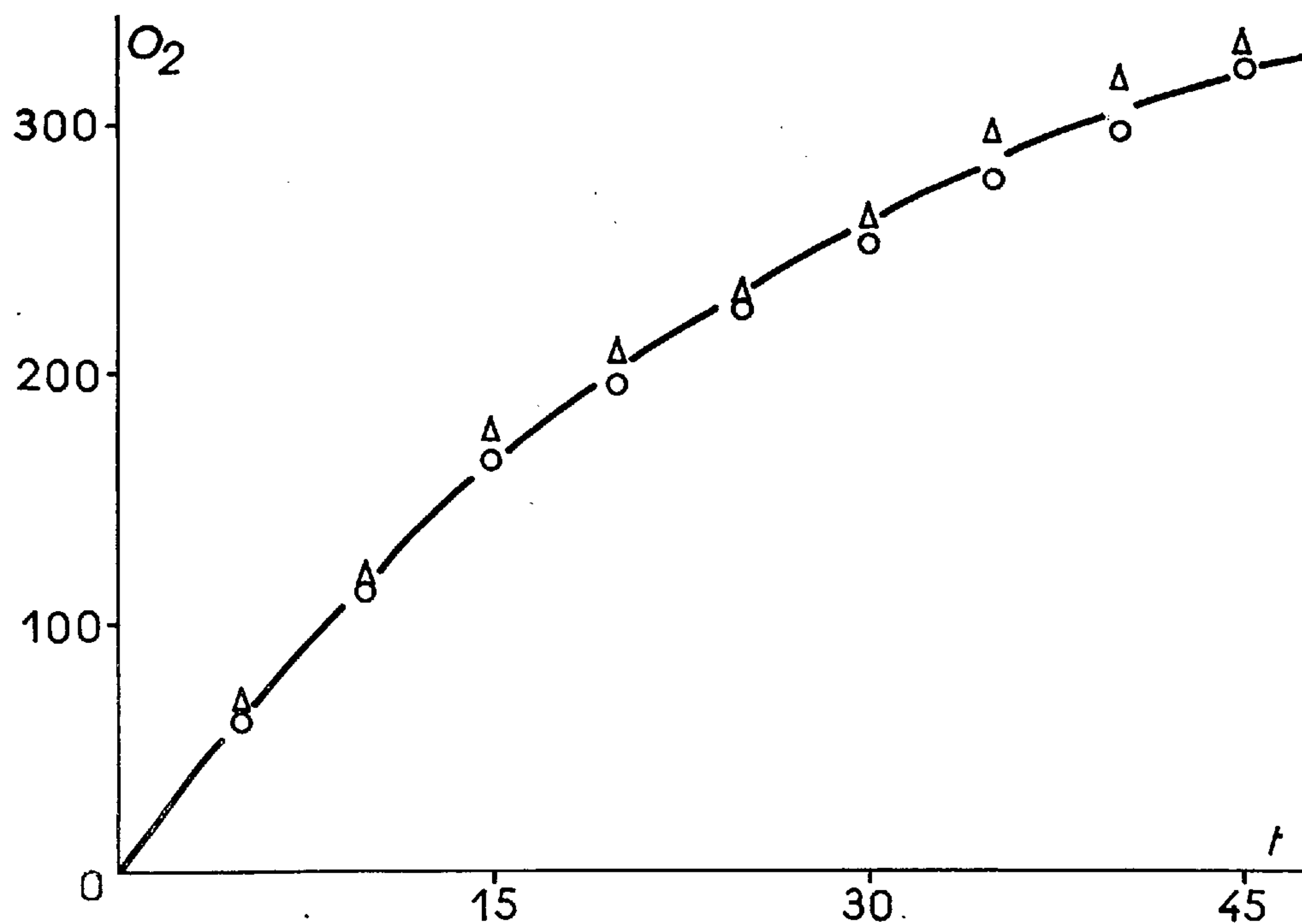


Fig. 2. — Réaction de Hill avec $K_3Fe(CN)_6$ des chloroplastes isolés en microlitres de O_2 dégagé par milligrammes de chlorophylle. Temps t en minutes.
○ sans succinate; △ avec succinate.

Le tableau ci-devant montre :

1° que les chloroplastes absorbent un peu d'oxygène à l'obscurité, en absence de tout substrat;

2° que cette absorption endogène est augmentée à la lumière;

3° que l'addition de substrats ne modifie pas les valeurs quantitatives obtenues à l'aide des témoins.

La figure 1 traduit les résultats obtenus dans une expérience avec du succinate. La figure 2 se rapporte à l'influence du succinate sur la réaction de Hill : celle-ci ne se trouve pas modifiée par l'addition de ce métabolite. Il n'y a donc pas consommation d'un précurseur de l'oxygène d'origine photosynthétique par les chloroplastes illuminés. Ceux-ci n'ont pas compensé, par conséquent, leur absence de cytochrome-oxydase par une photooxydation qui se serait manifestée par une diminution de l'oxygène dégagé.

En conclusion, il apparaît que les chloroplastes isolés et lavés ne sont pas pourvus des enzymes nécessaires aux oxydations respiratoires et ne possèdent pas de système apparenté qui serait adapté à leur particularité d'organites de la photosynthèse. Aussi bien au niveau terminal (cytochrome-oxydase) qu'au niveau moyen (cycle tricarboxylique), ils ne seraient donc pas actifs. Ceci n'exclut pas toutefois la possibilité d'oxydoréductions internes.

Quant à l'absorption d'oxygène, elle pourrait être attribuée à une oxydation de substrats endogènes [par exemple de l'acide glycolique par la glycolique-oxydase ([4])]. L'influence de la lumière pourrait s'expliquer de ce point de vue par une action excitatrice sur une flavoprotéine. Mais il semble plus légitime de voir dans cette exaltation de l'absorption d'oxygène l'image d'une réaction de Mehler ([6]) et de lui attribuer la majeure partie, sinon la totalité, du phénomène observé. Cette réaction serait alors mise en évidence à la suite d'une perte partielle de la catalase au cours de l'extraction et des lavages des chloroplastes ([7]). Les expériences actuellement en cours, réalisées à l'aide d'une méthode ampérométrique beaucoup plus sensible, semblent confirmer la validité de cette seconde interprétation.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

([1]) M.-L. Champigny, G. Jolchine et A. Moyse, *Conf. Int. Radioisotopes Rech. Sc.*, U.N.E.S.C.O., Paris, 1957, Pergamon Press, 1958, p. 458-470.

([2]) W. O. James et V. S. R. Das, *New Phytol.*, 56, 1957, p. 325-343.

([3]) D. I. Arnon, M. B. Allen et F. R. Whatley, *Biochim. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 449-461.

([4]) I. Zelitch et G. A. Barber, *Plant Physiol.*, 35, 1960, p. 626-631.

([5]) Y. de Kouchkovsky, *Comptes rendus*, 233, 1959, p. 3597.

([6]) A. H. Mehler, *Arch. Biochem. Biophys.*, 33, 1951, p. 65-77 et 34, 1951 p. 339-351.

([7]) A. T. Jagendorf et S. G. Wildman, *Plant Physiol.*, 29, 1954, p. 270-279.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHARMACOLOGIE. — *Un nouvel inhibiteur des monoamino oxydases : le N'-(1.4-benzodioxan-2-méthyl)*-N'-*benzylhydrazine* (2596 IS). Note (*) de
Mme **Filomena Bovet-Nitti**, MM. **Otto Orsingher**, **Rodolfo Landi-Vittory** et **Daniel Bovet**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans la nouvelle classe d'agents pharmacologiques connus sous le nom d'inhibiteurs des monoamino oxydases les auteurs décrivent un nouveau dérivé, le N,-(1.4-benzodioxan-2 méthyl)-N'-benzylhydrazine (2596 IS) témoignant d'une grande activité dans les différentes techniques employées sur plusieurs espèces animales et démontrant également un antagonisme caractéristique vis-à-vis de la réserpine.

De nombreuses publications ont, à la suite des recherches de Zeller [1] permis de reconnaître l'intérêt théorique et clinique de nouveaux dérivés appartenant aux séries des hydrazides et des hydrazines, dont les propriétés pharmacologiques se rattachent, en partie tout au moins, aux effets inhibiteurs qu'ils exercent sur les monoamine oxydases (MAO) tissulaires. Poursuivant nos recherches dans la série des benzodioxanes 2-substitués [2], où il nous a été donné de décrire des agents sympatholytiques et neuroleptiques, nous avons entrepris la synthèse d'une série d'hydrazines dérivées du benzodioxan-2-méthyl [3].

Parmi les composés étudiés, le N'-(1.4-benzodioxan-2-méthyl)-N'-benzylhydrazine (2596 IS) s'est révélé particulièrement actif en tant qu'inhibiteur des monoamine oxydases, et a fait l'objet de recherches pharmacologiques dont nous rapportons ici les premiers résultats.

TABLEAU I.

	Toxicité chez la Souris (mg/kg).		Inhibition des MAO en %. Rat (10 mg/kg après 24 h).				Antagonisme en % vis à vis de la réserpine [a]. Souris s. c.	
			s. c.		per os			
Traitement.	S. c.	Per os.	Foie.	Cerveau.	Foie.	Cerveau.	10 mg.	20 mg.
2596 IS	225	250	74	86	54	66	75	97
Iproniazide [b]	732 [e]	950 [e]	74	70	66	54	–	–
Nialamide	–	1000 [f]	88	76	23	7	47	100
Isocarboxazide	150	193 [g]	70	72	76	73	68	100
Phénalzine [c]	150 [h]	156 [h]	17	63	60	43	76	92
Phéniprazine [d]	100	100	54	62	46	50	100	100

([a]) 2 mg/kg, s. c.; 4 h avant l'inhibiteur; ([b]) phosphate; ([c]) sulfate; ([d]) chlorhydrate; ([e]) Benson, 1952; ([f]) Chessin, 1959; ([g]) Randall, 1959; ([h]) Plotnikoff et coll., 1960.

Toxicité et symptômes d'intoxication. — Le dérivé 2596 IS présente une toxicité peu élevée (DL_{50} sous-cutanée pour la Souris : 225 mg/kg; pour le Rat : 700 mg/kg; pour le Cobaye : 350 mg/kg; pour le Lapin : 325 mg/kg; pour le Singe : plus de 200 mg/kg). Cette toxicité est intermédiaire entre celle de l'iproniazide d'une part et de la phénalzine de l'autre (tableau I). Les doses pour la Souris sont relativement voisines, qu'il s'agisse d'admi-

nistration par voie orale, sous-cutanée ou intrapéritonéale; l'injection intraveineuse, qui provoque l'apparition d'une symptomatologie cardiaque, se révèle au contraire nettement plus toxique pour les différentes espèces animales.

Les manifestations d'une excitation centrale apparaissent généralement après un temps de latence de quelques heures, et se manifestent chez la Souris par un accroissement de la motilité spontanée, le signe de Straub, de la dyspnée et des phénomènes convulsifs. Chez le Rat et le Lapin, les signes d'hyperexcitabilité, également caractéristiques, apparaissent soit tardivement, soit surtout à la suite d'administration répétée. Il a été remarqué, en particulier chez le Singe, une grande variabilité individuelle, tant dans la durée que dans l'intensité des manifestations centrales.

Pouvoir inhibiteur des monoamine oxydases in vivo. — Chez le Rat, qui représente le test le plus couramment utilisé, nous avons déterminé l'activité MAO du foie et du cerveau. Les mesures ont été faites par la méthode manométrique de Warburg, en mettant en présence l'homogénat des organes et la tyramine, utilisée comme substrat, dans les conditions décrites par Beyer ([4]). L'activité enzymatique des organes prélevés à différents intervalles de temps sur des animaux préalablement traités, a été comparée à celle d'organes provenant d'animaux témoins.

Les doses du produit 2596 IS susceptibles de provoquer, après un délai de 24 h, une diminution d'environ 50 % de l'activité enzymatique sont, par voie sous-cutanée, de 3 mg/kg pour le cerveau et de 5 mg/kg pour le foie, et de 5 mg/kg pour le cerveau et de 7 mg/kg pour le foie par voie orale.

Une marge étendue sépare les doses inhibitrices de l'action enzymatique des doses toxiques (tableau I). Malgré le caractère durable des effets provoqués par l'injection d'une dose unique (tableau II), des doses répétées (10 mg/kg par voie sous-cutanée par jour pendant 30 jours) se montrent remarquablement bien tolérées.

TABLEAU II.

Durée de l'inhibition des MAO chez le Rat après une dose unique (10 mg/kg).

	Iproniazide s. c.		2596 IS s. c.		2596 IS per os.	
	Foie.	Cerveau.	Foie.	Cerveau.	Foie.	Cerveau.
24 h	74	70	74	86	54	66
2-3 jours	49	76	35	84	51	82
5-7 »	43	76	23	81	22	55
10-15 »	0	31	6	27	12	28

Antagonisme vis-à-vis des effets sédatifs de la réserpine. — L'antagonisme caractéristique que les inhibiteurs des MAO exercent vis-à-vis de la réserpine ([5]) a été observée au cours de l'étude que nous avons faite du 2596 IS sur des animaux de laboratoire et dans les conditions expérimentales les

plus variées. Pour la Souris, le produit exerce un antagonisme caractéristique à l'égard de la ptose palpébrale provoquée par la réserpine, suivant la technique décrite par Rubin et al. (6) (tableau I).

Chez le Rat, dans les conditions précédemment rapportées par Bignami (7), l'injection de 2596 IS (20 mg/kg sous-cutanée pendant deux jours consécutifs) s'est révélée susceptible d'empêcher, dans un groupe de 12 animaux, le déclenchement de la pseudo-gestation régulièrement provoquée par l'injection de la réserpine (1 mg/kg sous-cutanée) chez les témoins. Chez le Singe (*Macacus Rhésus*) l'injection préalable de 2596 IS (10 mg/kg sous-cutanée 24 h auparavant) prévient également l'action sédative qui suit l'injection de réserpine (1 mg/kg sous-cutanée) chez les animaux témoins. D'autres essais également démonstratifs ont permis de reconnaître l'activité du 2596 IS sur le comportement de fuite du Rat conditionné dans la cage de Warner et sur le comportement et l'EEG du Lapin normal ou traité par la réserpine.

Les résultats rapportés mettent en évidence les différentes actions exercées par le nouveau dérivé N'-(1.4-benzodioxan-2-méthyl)-N'-benzylhydrazine en tant qu'analeptique et stimulant du système nerveux central, inhibiteur des monoamine oxydases et antagoniste de la réserpine. En plus de l'intérêt qu'un nouvel agent de ce type peut revêtir, aussi bien au laboratoire qu'en clinique, il est extrêmement suggestif de constater que des analogies comparables à celles qui ont été relevées entre l'amphétamine et la phénylisopropylhydrazine (8) peuvent être retrouvées lorsqu'on considère les rapports entre les amines sympatholytiques dérivées du méthylbenzodioxane et les hydrazines correspondantes.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) E. A. ZELLER, J. BARSKEY, J. R. FOUTS, W. F. KIRCHHEIMER et L. S. VAN ORDEN, *Experientia*, 8, 1952, p. 349; E. A. ZELLER, *Pharmacol. Rev.*, 1959, p. 387; *Ann. New York Acad Sc.*, 80, 1959, p. 551.

(2) E. FOURNEAU et D. BOVET, *Arch. int. Pharmacod.*, 46, 1933, p. 178; G. B. MARINI BETTOLO, R. LANDI-VITTORY et D. BOVET, *Gaz. Chim. ital.*, 83, 1953, p. 144; D. BOVET, *Gaz. Chim. ital.*, 89, 1959, p. 196.

(3) G. B. MARINI BETTOLO, R. LANDI-VITTORY et M. A. JORIO (sous presse).

(4) K. H. BEYER, *J. Pharmacol. exp. Ther.*, 79, 1943, p. 85.

(5) B. B. BRODIE, A. PLETSCHER et P. A. SHORE, *Science*, 122, 1955, p. 968; M. CHESSIN, E. R. KRAMER et C. C. SCOTT, *J. Pharmacol. exp. Ther.*, 119, 1957, p. 453; L. O. RANDALL et R. E. BAGDON, *Ann. New York Acad. Sc.*, 80, 1959, p. 626.

(6) B. RUBIN, M. H. MALONE, M. H. WAUGH et J. C. BURKE, *J. Pharmacol. exp. Ther.*, 120, 1957, p. 125.

(7) G. BIGNAMI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3731.

(8) J. H. BIEL, P. A. NUHFER et A. C. CONWAY, *Ann. New York Acad. Sc.*, 80, 1959, p. 568.

(Service de Chimie thérapeutique, Istituto Superiore di Sanità-Roma.)

PHYSIOLOGIE MICROBIENNE. — *Rôle des synthèses macromoléculaires sur la viabilité d'*Escherichia Coli 15 T⁻ *et* 15 T⁻ H⁻. Note de Mme **Nicole Sicard**, transmise par M. Robert Courrier.

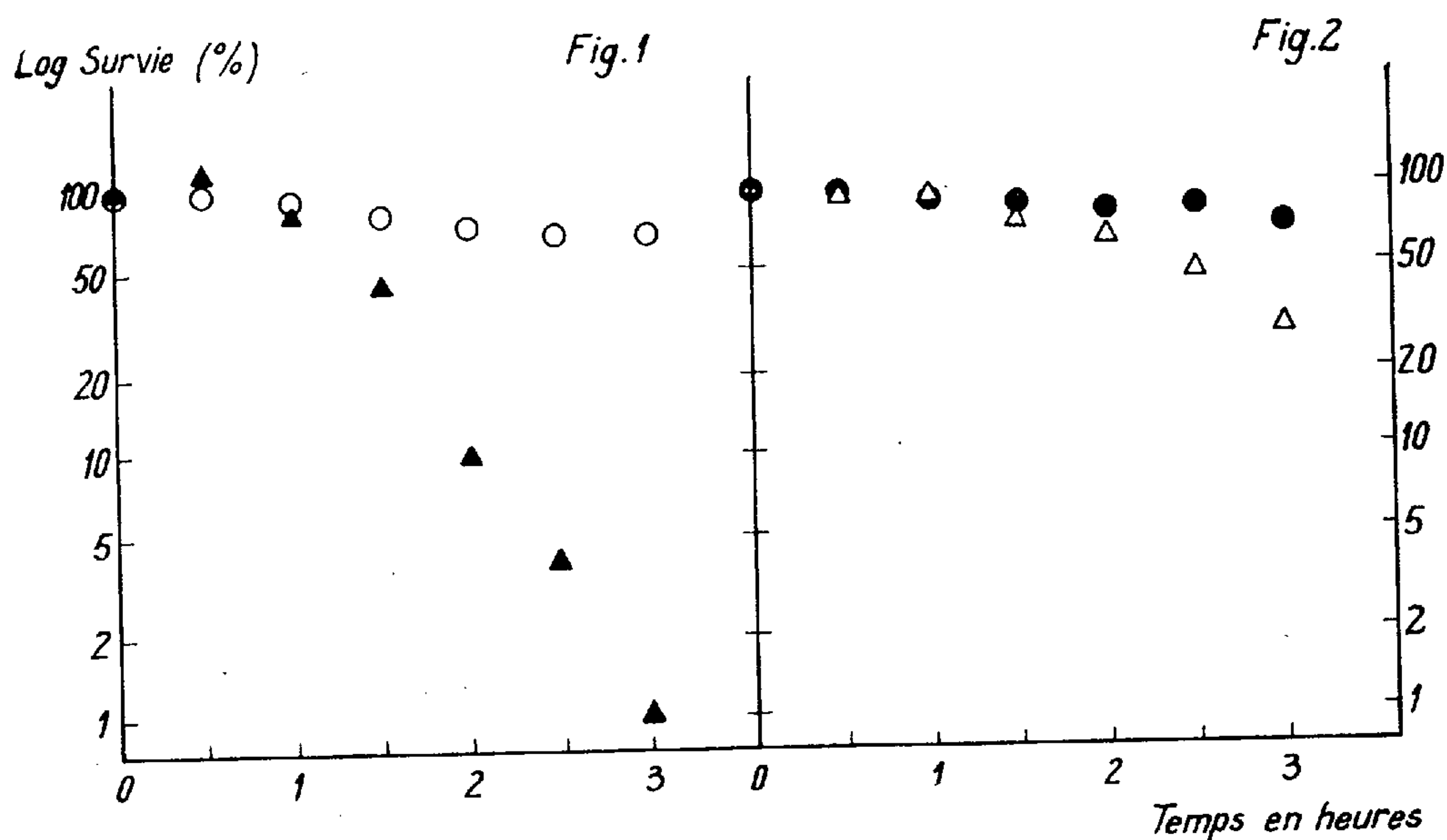
La diminution de viabilité d'*Escherichia Coli* 15 Thymine-(T⁻) et d'*Escherichia Coli* 15 Thymine⁻ Histidine⁻ (T⁻H⁻), en l'absence de thymine, paraît résulter d'un déséquilibre entre les synthèses macromoléculaires. En l'absence de synthèse d'acide désoxyribonucléique (ADN), la synthèse d'acide ribonucléique (ARN) n'est pas léthale; au contraire, la synthèse de protéines joue un rôle important dans le processus de mortalité de cet organisme.

En l'absence de thymine, un mutant d'*E. Coli* (15 T⁻) perd progressivement l'aptitude à former des colonies [1]. Barner et Cohen supposent que cette mortalité est une conséquence de l'inhibition de la synthèse de l'ADN pendant que les synthèses cytoplasmiques se poursuivent. Dans la présente Note nous avons envisagé l'importance particulière de la synthèse de l'ARN et de celle des protéines. Les résultats montrent que seule la synthèse des protéines, en l'absence de synthèse d'ADN, est léthale.

Deux souches sont utilisées : *E. Coli* 15 T⁻ et *E. Coli* 15 T⁻ H⁻. Ce dernier mutant se comporte comme le mutant simple, si on le prive de thymine seulement [2]. Pour inhiber la synthèse des protéines, on utilise une solution fraîche de chloromycétine [3] à la concentration de 10 μg/ml. Des cultures en phase exponentielle sont lavées et remises en suspension dans un milieu minimal contenant ou non thymine, histidine et chloromycétine suivant les cas. Des échantillons sont prélevés toutes les 30 mn pour déterminer le nombre de bactéries capables de se multiplier et pour estimer les variations de quantités d'ADN et d'ARN présentes dans la suspension [méthodes décrites par Burton [4] et Volkin et Cohn [5] respectivement]. Pour évaluer la synthèse des protéines on effectue des prélèvements, toutes les heures, d'une culture à laquelle on a ajouté du soufre radioactif (^{35}S) sous forme de sulfate. On recueille les échantillons dans de l'acide trichloracétique froid. Après lavage à l'acide trichloracétique et remise en suspension dans de l'ammoniaque au tiers, on mesure la radioactivité, fonction de l'incorporation de ^{35}S dans les protéines.

Barner et Cohen [2] avaient observé que, pour plusieurs doubles mutants, une carence simultanée en aminoacide et en thymine réduisait la mortalité de ces bactéries. Nos expériences, effectuées avec une souche T⁻H⁻ ont confirmé ces résultats. Il nous a paru intéressant de rechercher si cette protection était due à l'arrêt de la synthèse de l'ARN ou à l'arrêt de la synthèse des protéines. A cet effet, nous avons repris en détail l'analyse de ce problème. Pour pouvoir choisir entre ces deux mécanismes de protection, nous avons étudié l'effet de la chloromycétine sur la mortalité provoquée par carence en thymine. On sait, en effet, que cet antibiotique

permet la synthèse de l'ARN mais inhibe la synthèse des protéines. Billen [6] avait précisément mentionné que la chloromycétine abaissait la mortalité d'*E. Coli* 15 T⁻ due à l'absence de thymine. L'expérience montre que la chloromycétine protège, mais elle doit intervenir un certain temps avant la carence en thymine, pour que l'efficacité soit maximale. Pour le mutant 15 T^-H^-, on peut remplacer l'addition préalable de chloromycétine par une carence en histidine, ce qui diminue la synthèse des protéines et de l'ARN.



Cultures d'*E. Coli* 15 T^-H^- carencées en histidine pendant 1 h puis remises en suspension dans un milieu minimal, sans thymine.

Fig. 1 : ○ + chloromycétine + histidine;
▲ — chloromycétine + histidine;

Fig. 2 : ● + chloromycétine — histidine;
△ — chloromycétine — histidine.

A une culture d'*E. Coli* 15 T^- ou 15 T^-H^- on ajoute de la chloromycétine 1 h avant de laver les bactéries et de les remettre en suspension dans un milieu sans thymine mais renfermant de la chloromycétine. 70 à 80 % des bactéries sont encore capables de se multiplier au bout de 3 h. Il en est de même si l'on carence en histidine une culture d'*E. Coli* 15 T^-H^- pendant 1 h avant de les remettre en suspension dans un milieu sans thymine mais en présence d'histidine et de chloromycétine. Sans addition de chloromycétine, la chute de viabilité est rapide (*fig.* 1). Or, dans tous les cas envisagés au cours de la carence en thymine, la quantité d'ARN double approximativement, alors que l'augmentation d'ADN n'atteint pas 20 %. L'incorporation de ^{35}S, très faible en présence de chloromycétine, est très importante en son absence puisque la radioactivité, au bout de 3 h devient 12 fois plus forte. Les quantités d'ARN formé étant

identiques dans tous les cas, on ne peut attribuer les différences de viabilité au rôle de la synthèse d'ARN en l'absence de synthèse d'ADN. Par contre, lorsque la synthèse de protéines est restreinte par suite de la présence de chloromycétine dans le milieu de culture, la mortalité est minime. Lorsque la chloromycétine est absente du milieu, il y a synthèse de protéines et la léthalité est plus importante.

La carence en histidine protège moins efficacement que la chloromycétine de l'effet léthal dû à la carence en thymine. Ainsi, après carence en histidine pendant 1 h d'une culture du mutant T^-H^-, suivie de remise en suspension en l'absence de thymine, d'histidine et de chloromycétine, la mortalité atteint 70 % de la population après 3 h (*fig.* 2). Ces résultats, en apparence contradictoires avec ceux décrits précédemment, s'expliquent aisément car, s'il n'y a plus de synthèse d'ARN en l'absence d'histidine, il subsiste encore une notable synthèse de protéines que révèlent les mesures d'incorporation de soufre radioactif : pendant ces 3 h la radioactivité triple, alors qu'en ajoutant de la chloromycétine elle n'augmente que de 50 %.

En conclusion, chaque fois qu'on observe une réduction de viabilité par carence en thymine, c'est-à-dire en l'absence de synthèse d'ADN, il y a synthèse de protéines, qu'il y ait ou non synthèse d'ARN. Qui plus est, il semble que l'importance de la réduction soit liée à l'importance de la synthèse des protéines; l'étude systématique de l'incorporation de substances marquées, dans les acides nucléiques et les protéines de ces mutants, devrait nous permettre de préciser et d'approfondir ce point.

(1) H. Barner et S. S. Cohen, *J. Bacteriology*, 68, 1954, p. 80-88.
(2) H. Barner et S. S. Cohen, *J. Bacteriology*, 74, 1957, p. 350-355.
(3) E. F. Gale et J. P. Folkes, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 493-498.
(4) K. Burton, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 315-322.
(5) E. Volkin et W. Cohn dans *Methods of biochemical analysis*, vol. 1, 1954, p. 287-303 (éd. David Glick).
(6) D. Billen, *Biochemica et Biophysica Acta*, 34, 1959, p. 110-116.

(*Département de Biologie du Commissariat à l'Énergie Atomique,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Différences de réactivité immunologique entre la toxine et l'anatoxine diphtériques.* Note (*) de MM. **Edgar-Hans Relyveld** et **Marcel Raynaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'anatoxine diphtérique obtenue par action du formol sur la toxine purifiée (3100 Lf/mg N) ne précipite qu'une fraction (75 à 60 %) des anticorps précipitables par la toxine.

On considère classiquement que les anatoxines en général et l'anatoxine diphtérique en particulier, ont la même réactivité immunologique que les toxines dont elles dérivent. On a bien noté une certaine baisse modérée du titre floculant lors de la transformation de la toxine en anatoxine sous l'influence du formol, mais la plupart des auteurs n'en ont pas tenu compte et ont admis :

1° qu'il n'y avait pas de changement appréciable de la teneur en azote de l'unité floculante lorsqu'une toxine est transformée en anatoxine;

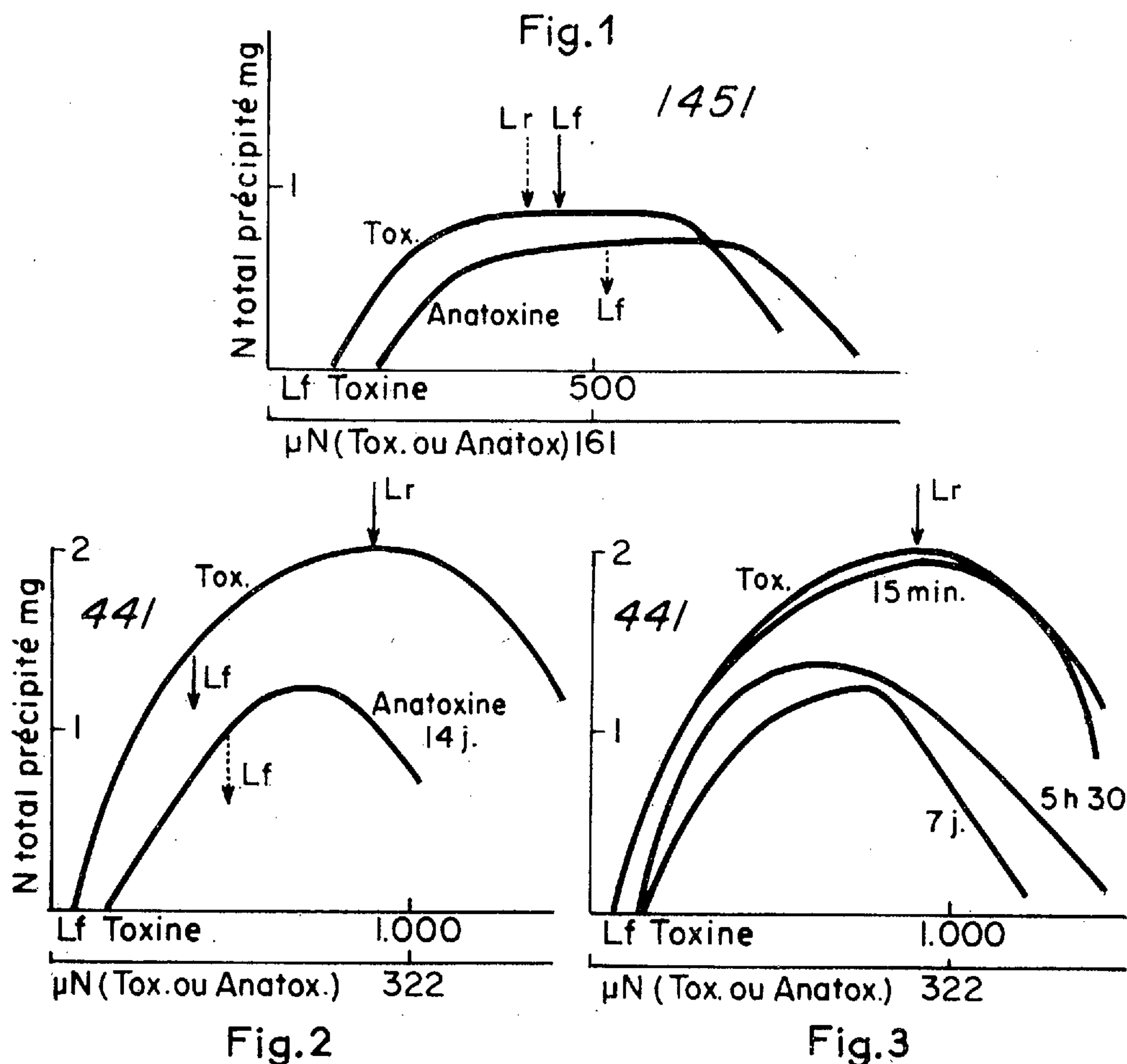
2° que l'anatoxine précipite le même taux d'anticorps que la toxine homologue.

Ces données résultent de l'emploi de toxines impures, qui contiennent de nombreux antigènes accessoires.

Nous avons obtenu des résultats tout à fait différents en utilisant une anatoxine purifiée, obtenue par détoxification directe de la toxine pure. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : la toxine (à 3100 Lf/mg N) était en solution à la concentration de 500 Lf/ml en CO_3NaH 0,1 %, pH 8,2-8,4. On a ajouté 2 ‰ (vol./vol.) de formol commercial neutralisé à 35 %. La détoxification a été effectuée à 37°. Il faut 7 jours pour qu'elle soit complète. L'incubation a été prolongée pendant 7 jours supplémentaires. Le titre floculant passe à 400 Lf/mg N. L'anatoxine dérivée de la toxine titrant 3100 Lf/mg N a donc une activité spécifique sensiblement plus faible : 2 480 Lf/mg N.

Nous avons établi les courbes de précipitation de divers sérums antidiphtériques de chevaux avec la toxine pure et l'anatoxine correspondante. Dans tous les cas, l'anatoxine ne précipite qu'une fraction des anticorps précipitables par la toxine pure. Dans le cas des sérums antidiphtériques habituels de chevaux (sérums hyperimmuns à β-2-antitoxine), cette fraction est de l'ordre de 75 % (*fig.* 1). Dans le cas de sérums de chevaux antidiphtériques particuliers (sérums hyperimmuns à γ-antitoxine), l'anatoxine ne précipite qu'une fraction beaucoup plus faible de l'ordre de 60 % (*fig.* 2). Si l'on utilise comme antigène précipitant des toxines partiellement détoxifiées obtenues en arrêtant l'action du formol après des durées variables comprises entre 0 et 15 jours de maintien à 37°, on constate

que les différences de réactivité immunologique par rapport à la toxine intacte sont d'autant plus marquées que l'action du formol a été plus prolongée (*fig.* 3).



Les courbes ont été établies pour 400 unités Lf d'antitoxine.
Fig. 1. — Sérum 1451 à β-2-antitoxine.
Fig. 2. — Sérum 441 à γ-antitoxine.
Fig. 3. — Sérum 441 à γ-antitoxine.
Les temps indiqués correspondent à la durée de contact entre la toxine et le formol dans les conditions précisées dans le texte.

Conclusion. — Lorsqu'on fait agir le formol dans les conditions empiriquement bien déterminées qui permettent d'obtenir une anatoxine (floculante, dépourvue de toxicité et apte à donner naissance chez l'animal à des anticorps capables de neutraliser la toxine), on provoque en même temps la disparition de certains déterminants antigéniques sur la molécule de toxine.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

CANCÉROLOGIE. — *Action de l'eau lourde sur la division nucléaire de cellules en culture.* Note (*) de M. **Jean Lavillaureix**, présentée par M. Robert Courrier.

L'eau lourde bloque les mitoses des cellules KB en culture aux stades pro- et métaphase. Ce blocage est réversible, si la concentration en eau lourde n'est pas trop élevée et si l'exposition n'est pas trop prolongée.

Dans cette Note préliminaire, nous signalons seulement les premiers résultats obtenus par l'introduction d'eau lourde (D_2O) dans les milieux de culture de cellules cancéreuses, souche KB. Les raisons qui nous ont amené à cette étude, les détails techniques et l'illustration feront l'objet d'une autre publication plus détaillée.

Trois concentrations finales de D_2O ont été utilisées sur des cellules cultivées sur lamelles en tube de Leighton. Les lamelles, fixées à l'alcool absolu-acide acétique sont colorées par la méthode de Feulgen. Les résultats sont résumés dans les tableaux suivants.

Tableau I.

Action sur la division nucléaire de cellules KB *en culture.*

Liquide de culture.	Durée contact.	Mitoses (*) (%).	Mitoses normales. Pro-métaphase (%).	Mitoses normales. Ana-télophase (%).	Mitoses anormales. Pro-métaphase (%).	Mitoses anormales. Ana-télophase (%).	Pycnose (%).
Normal	Contrôles	3 ± 1	70	30	0	0	0,2
D_2O, 45 %	2 h 30 mn	2,65	76	24	0	0	0,2
	5 h	6,4	69	31	0	0	0,2
	18 h	6,35	82	18	0	0	0,2
D_2O, 65 %	2 h 30 mn	3,2	83	17	0	0	0,3
	5 h	12,6	97	3	0	0	0,3
D_2O, 85 %	5 h	1,5	84	3	13	0	1,6
	18 h	2,8	24,5	3,5	72	0	3,8

(*) 10 000 noyaux comptés par lamelle (2 lamelles par temps de contact + 2 témoins).

Le tableau I appelle les commentaires suivants :

1° Après exposition des cellules pendant 5 h à D_2O, 65 %, l'action perturbatrice sur la division nucléaire se manifeste par l'augmentation du taux des mitoses qui quadruple, l'accumulation des stades précoces, et la disparition presque totale des stades anaphase-télophase.

2° Cette action est moins nette pour une concentration plus faible. Il y a doublement du taux global des mitoses pour D_2O, 45 %.

3° Avec une concentration plus élevée, 85 %, l'action antimitotique se double d'une action toxique, ce qui se traduit par la diminution globale du taux des mitoses, la disparition presque totale des stades anaphase-télophase et l'apparition croissante avec le temps d'exposition de mitoses anormales parmi les stades précoces des mitoses. Ces anomalies sont en grande majorité des prométaphases avec ébauche de plaque équatoriale,

avec des chromosomes irrégulièrement accrochés à tous les niveaux du fuseau. De plus, il y a présence de pycnose nucléaire, croissant avec le temps d'exposition.

TABLEAU II.

Réversibilité de l'action de D_2O.

Liquide culture.	Moment de la fixation.	Mitoses (%).	Mitoses normales. Pro-métaphase (%).	Mitoses normales. Ana-télophase (%).	Mitoses anormales. Pro-métaphase (%).	Mitoses anormales. Ana-télophase (%).	Pycnose (%).
Normal	Contrôle	3 ± 1	70	30	0	0	0,2
D_2O, 65 % 2 h 30 mn	immédiatement......	3,8	86	14	0	0	0,3
	après 6 h lavage	4,1	42	58	0	0	0,3
D_2O, 85 % 5 h	immédiatement......	1,5	84	3	13	0	1,6
	après 1 h 30 lavage...	3,4	42	42	16	0	2,4
	après 19 h lavage	4,5	57	40	3	0	0,25
D_2O, 85 % 18 h	immédiatement......	2,8	24,5	3,5	72	0	3,8
	après 24 h lavage	3	75	17,5	7,5	0	3,2

Le tableau II appelle les commentaires suivants :

1° D_2O, 65 %. — Quand on lave les cellules après 2 h 30 mn de contact, on constate que le pourcentage des phases de début et fin de mitoses, qui étaient de 86 et 14 %, passe à 42 et 58 %. Il y a non seulement réapparition des stades anaphase-télophase, mais augmentation du simple au double de ces stades par rapport aux témoins. Ce fait ne peut s'expliquer que si les métaphases accumulées pendant l'action de l'eau lourde sont libérées de ce blocage par le lavage avec un liquide de culture normal. Dans ce cas, l'action de l'eau lourde sur la division nucléaire est totalement réversible.

2° D_2O, 85 %. — *a*. Après un contact de 5 h, on constate que le lavage des cellules par un liquide de culture normal va provoquer la levée de l'inhibition des mitoses, la réapparition des stades anaphase-télophase et la disparition des formes anormales de mitoses et de stade pycnotique. La réversibilité est totale.

b. Après un contact de 18 h, le lavage redonne aux cultures un aspect presque normal, car le pourcentage global des mitoses et des différents stades redevient ce qu'il est dans les témoins et il ne persiste qu'une faible quantité de mitoses anormales, 24 h après ce lavage. On note, cependant, un pourcentage anormal de stades pycnotiques. La réversibilité n'est que partielle. L'action prolongée de l'eau lourde sur les cellules en culture ou le fort pourcentage d'eau lourde utilisé sont toxiques pour un grand nombre de mitoses, qui ne sont pas récupérables.

(*) Séance du 16 décembre 1960.

(*Institut d'Hygiène et de Bactériologie, (Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

L'Académie forme ainsi qu'il suit la délégation française à la 33e session de l'**Institut International de Statistique**, qui doit avoir lieu à Paris, du 29 août au 7 septembre 1961 :

MM. **Joseph Pérès**, **Maurice Fréchet**, Membres de l'Académie des sciences; **Jacques Rueff**, **René Roy**, Membres de l'Académie des sciences morales et politiques; **Pierre Delaporte**, **Pierre Depoid**, **François Divisia**, **Daniel Dugué**, **Robert Fortet**, **Robert Gibrat**, **Henri Laugier**, **Gustave Malecot**, **Eugène Morice**, **Pierre Thionet**, **Jean Ville**.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 JANVIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée :

— des Cérémonies qui auront lieu à Cambridge, Massachusetts, le 9 avril 1961, à l'occasion du centième anniversaire de la fondation du **MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY**;

— de la réunion du Troisième **CONGRÈS MONDIAL DE LA FÉDÉRATION INTERNATIONALE DE GYNÉCOLOGIE ET D'OBSTÉTRIQUE**, à Vienne, Autriche, du 3 au 9 septembre 1961.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 26 janvier 1959 et enregistré sous le n° 13.933, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale à l'Académie que le Tome 248 (janvier-juin 1959) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** dépose sur le Bureau de l'Académie les tomes XXV, 2e série et XI, 3e série des *Oeuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des sciences naturelles.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Influence des conditions de laminage et de recuit sur la texture et les propriétés mécaniques du zirconium*, par J. ORSSAUD (Thèse, Poitiers).

2° Id. *Nouvelles déterminations des tensions de vapeur des isotopes du néon*, par ÉTIENNE ROTH (Thèse, Paris).

3° *Manuel de base de l'ingénieur*, rédigé par S. H : SON TIDESTRÖM. Tome II. *Physique, Chimie, Atomistique*, traduit par P. CHAUMELLE et J. AUXENFANS.

4° *Cornell University symposium papers on food and health, together with addresses made at the Dedication ceremony of the food research building at the New York State agricultural experimental station, Geneva, N. Y. May* 5 *and* 6, 1960.

COMMISSIONS.

A l'unanimité des suffrages, MM. **Louis de Broglie**, **Albert Caquot**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **Marcel Delépine**, **Charles Jacob**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles; **Albert Portevin**, **Hippolyte Parodi** pour la Section des applications de la science à l'industrie, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place de Membre de la Section des applications de la science à l'industrie, vacante par la mort de M. *Pierre Chevenard*.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Microscope électronique fonctionnant sous très haute tension.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, **Frantz Perrier** et **René Fabre**.

Le microscope électronique dont il est question est prévu pour fonctionner sous des tensions exceptionnellement élevées, pouvant atteindre 1,5 million de volts (1,5 MV). Les auteurs donnent une description sommaire de cet instrument, ainsi que ses principales caractéristiques. Quelques photographies d'objets divers permettent de se rendre compte des premiers résultats obtenus.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté les premiers résultats d'observations effectuées avec un microscope électronique pouvant fonctionner sous des tensions exceptionnellement élevées, de l'ordre de 1 million de volts. Nous donnons aujourd'hui quelques renseignements sur le microscope lui-même.

V. E. Cosslett et L. Marton [2], en particulier, ont indiqué pourquoi l'accroissement de la tension d'accélération V du faisceau d'électrons est favorable à l'observation de la matière vivante. Par ailleurs, V. E. Cosslett et W. Glaser ont également discuté le problème de la variation du pouvoir de résolution du microscope électronique en fonction de V [3].

Rappelons que le microscope électronique présente encore de graves limitations, qui restreignent jusqu'ici le domaine de ses applications.

Tout d'abord, la nécessité d'introduire l'objet à examiner dans le corps vide de l'instrument rend impossible la solution d'un problème majeur : l'observation de la matière vivante. Nous avons montré [1] comment on peut tourner cette difficulté en disposant le matériel biologique vivant dans une cellule porte-objet étanche fermée par deux fenêtres transparentes aux électrons et suffisamment résistantes pour supporter l'effet de la pression quand on introduit la cellule dans le vide.

D'autre part, le pouvoir de pénétration des électrons est très faible dans la plupart des cas; quand on veut procéder à l'examen d'un objet par transmission, l'épaisseur du spécimen ne doit pas dépasser habituellement quelques centaines d'angströms. Pour des épaisseurs plus grandes, il est absolument nécessaire d'utiliser des tensions plus élevées que les 50 à 100 kV des microscopes usuels.

Des essais dans cette voie ont déjà été effectués par différents auteurs, parmi lesquels nous citerons : von Ardenne [4]; Müller et Ruska [5]; Zworykin, Hillier et Vance [6]; Van Dorsten, Oosterkamp et Le Poole [7]; Coupland [8]; Tadano, Sakaki [9]. C'est l'appareil de Van Dorsten et ses collaborateurs qui était équipé d'un générateur donnant la tension la plus élevée : elle atteignait 400 kV.

Dans le microscope électronique que nous avons construit, la tension d'accélération a été considérablement accrue. Pour l'instant, cet instrument a pu fonctionner un peu au-delà de 1 million de volts. Nous comptons bientôt opérer sous 1,5 MV.

Ces conditions de travail sont avantageuses à plusieurs points de vue :

1° Nous avons déjà souligné qu'on peut étudier des préparations épaisses pour lesquelles on n'aurait pas d'image à plus basse tension.

2° Théoriquement, le pouvoir séparateur du microscope augmente quand la tension croît notablement.

3° L'aberration chromatique, due aux pertes de vitesse des électrons et à leur diffusion dans l'objet, diminue quand l'énergie des électrons augmente.

4° Il en est de même en ce qui concerne l'échauffement de la préparation et son ionisation sous l'action du faisceau.

Description du microscope électronique. — Le microscope électronique et son générateur sont disposés dans un bâtiment de forme sphérique (*fig.* 5). Le premier étage, de beaucoup le plus volumineux, contient le générateur et le canon à électrons. Au rez-de-chaussée se trouvent diverses salles de travail, en particulier celle où est installé le microscope.

Sous sa forme actuelle le microscope électronique comporte quatre lentilles électroniques magnétiques (*fig.* 1 et 5) : 1° un double condenseur C, composé de deux lentilles C_1 et C_2; pratiquement, nous avons surtout utilisé, jusqu'ici, le condenseur C_2; 2° l'objectif O; 3° une lentille intermédiaire I; 4° la lentille de projection ou *projecteur* P.

Cet ensemble de lentilles repose sur une chambre d'observation R.

La chambre photographique A est à la partie inférieure de l'instrument.

Enfin, tout le microscope est disposé sur une plaque épaisse d'acier B, supportée par quatre vérins V fixés dans un socle en béton.

Les images électroniques se forment sur un écran E, rendu fluorescent par l'impact des électrons. On peut les observer à travers trois hublots, dont un seul est visible sur la figure 1. Chacun d'eux est fermé par un disque de verre au plomb D, de 20 mm d'épaisseur. Il est également possible d'examiner l'écran au moyen d'un viseur de faible grossissement.

Le microscope est relié au canon à électrons, situé à l'étage supérieur, par un joint extensible en cuivre rouge T.

Avant d'atteindre le condenseur, le faisceau d'électrons tombe sur un diaphragme D_1, de diamètre convenable, qui sert de pupille d'entrée.

La hauteur du microscope comprise entre la plaque B et le sommet du condenseur est de 2 557 mm. Son poids, sans les écrans de plomb destinés à assurer la protection des opérateurs contre les rayons X, est de l'ordre de 4 tonnes.

En raison de la masse importante de chacune des lentilles électroniques, il n'aurait pas été commode de déplacer chacune d'elles pour effectuer le

MM. Gaston Dupouy, Frantz Perrier et René Fabre.

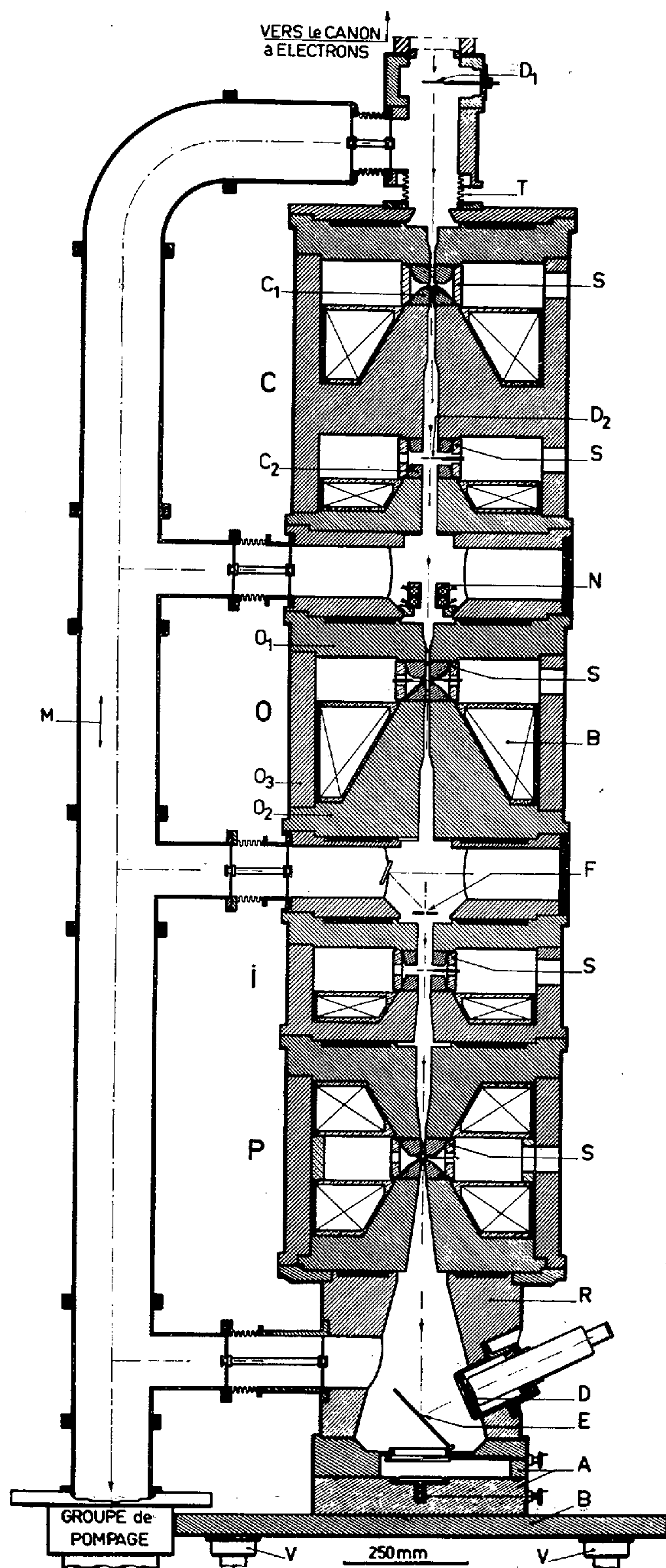


Fig. 1. — Coupe du microscope électronique.

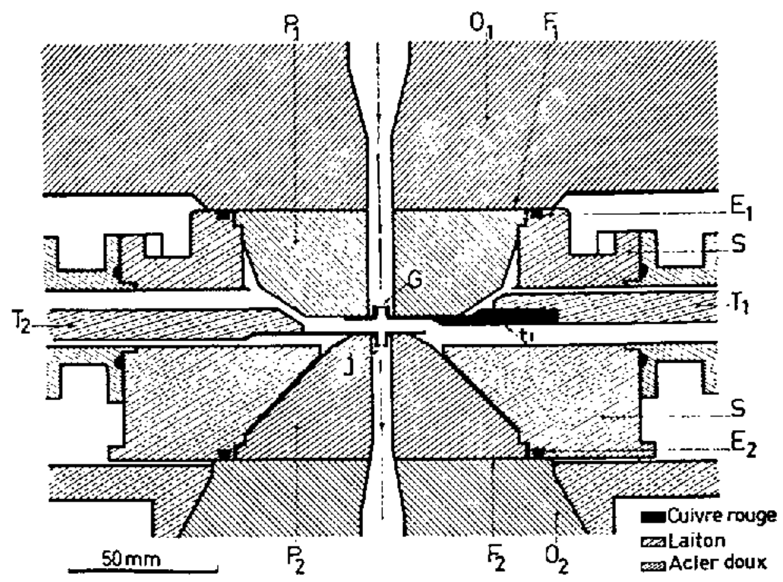


Fig. 2. — Bloc polaire de l'objectif.

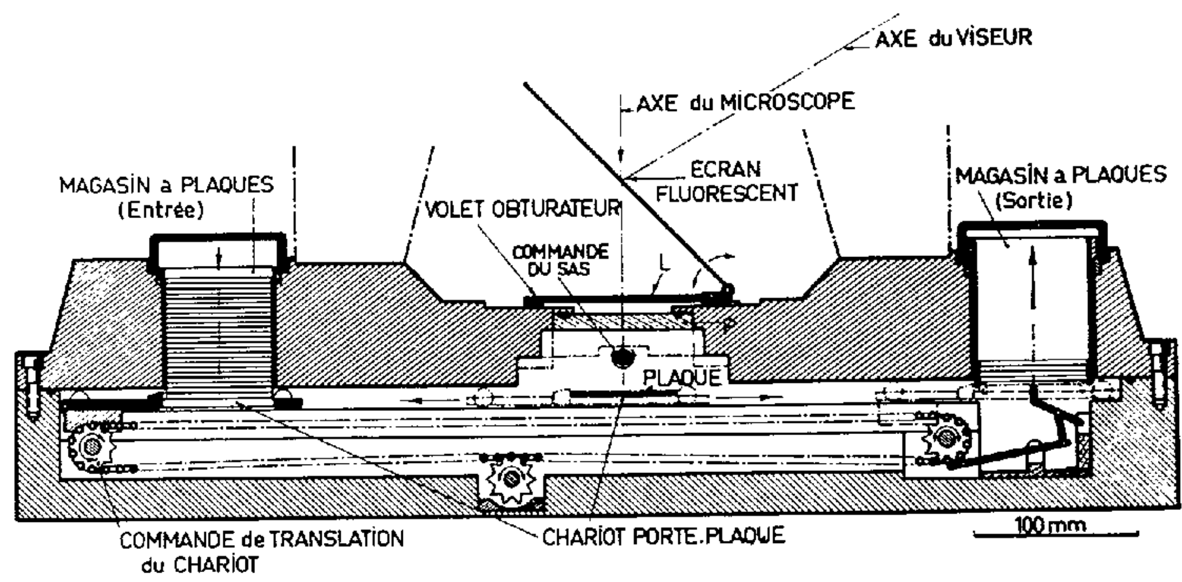


Fig. 3. — Chambre photographique.

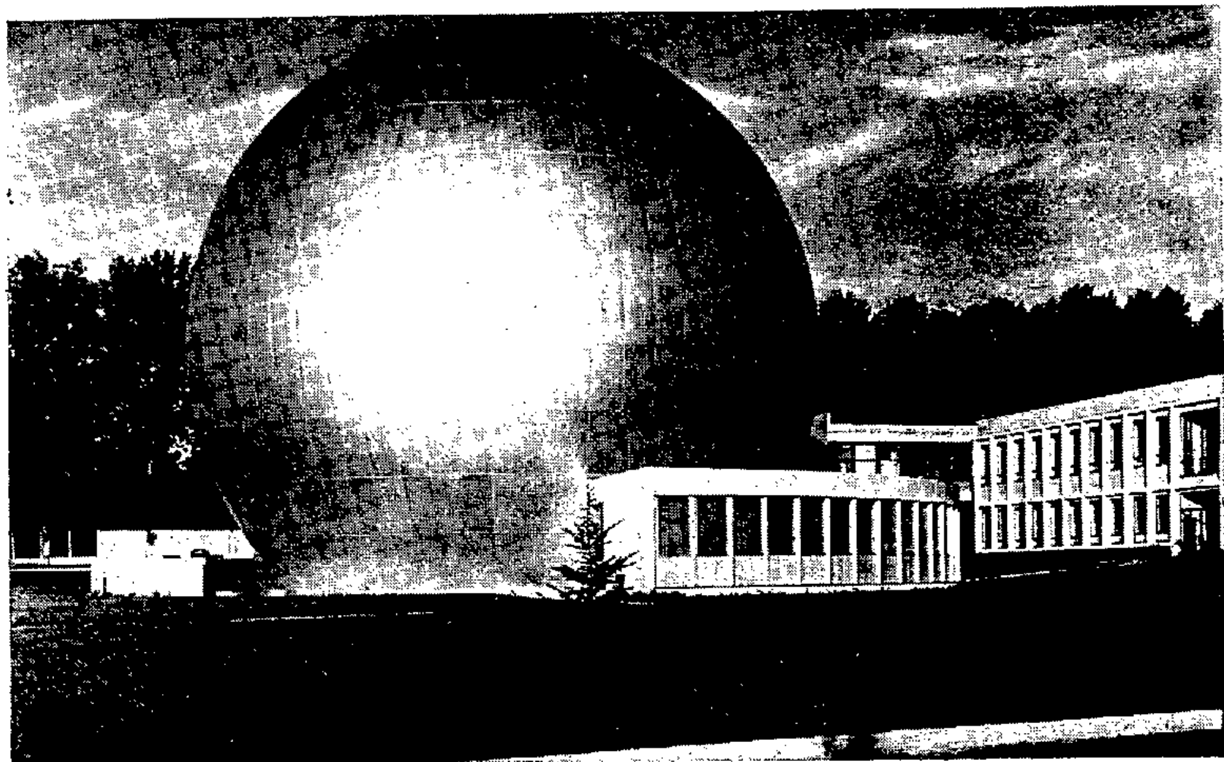


Fig. 4. — Vue du laboratoire.

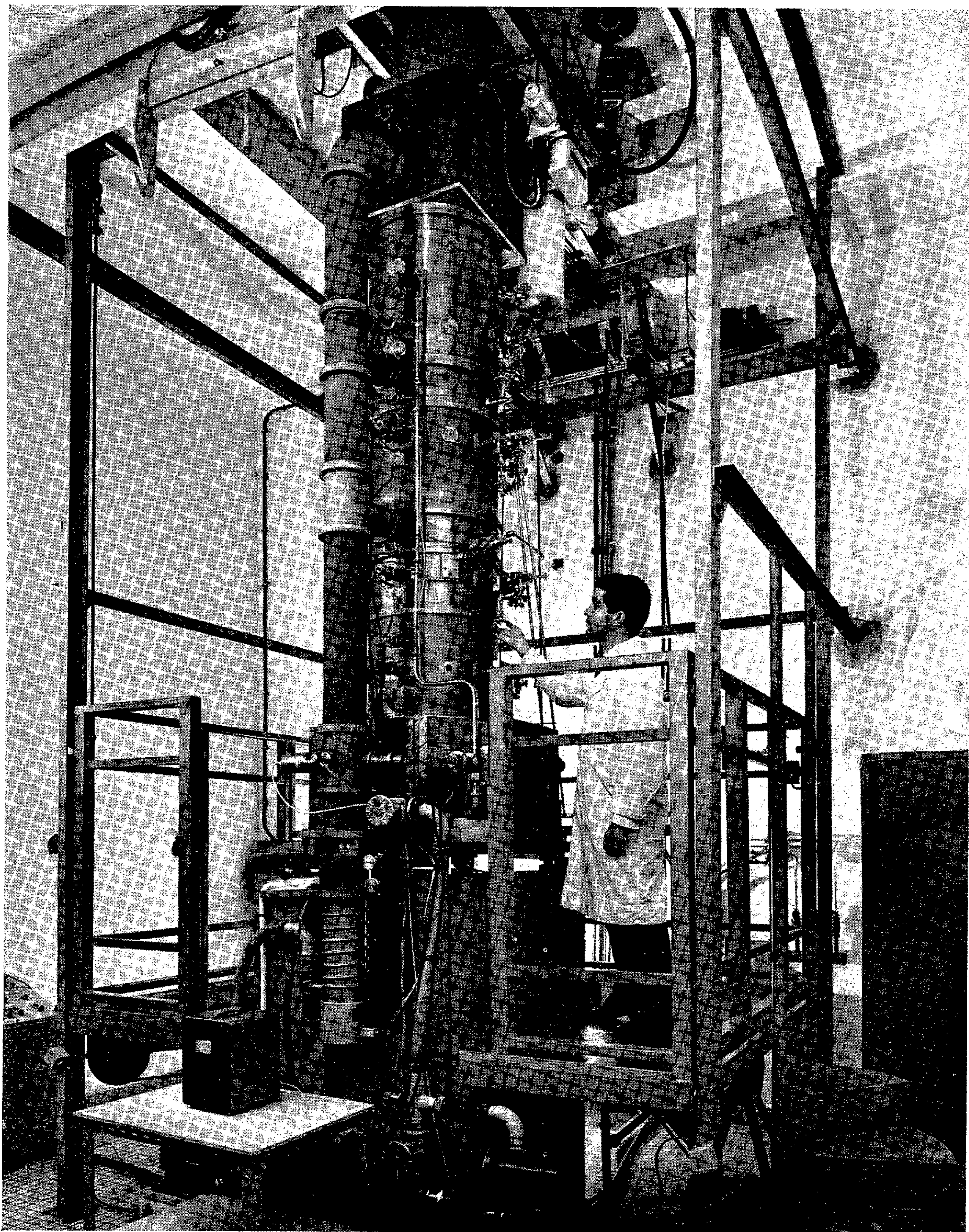
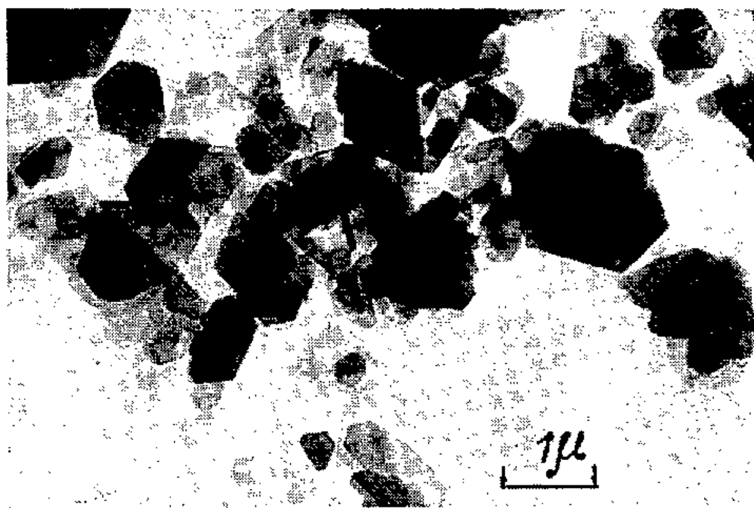


Fig. 5. — Photographie du microscope électronique.



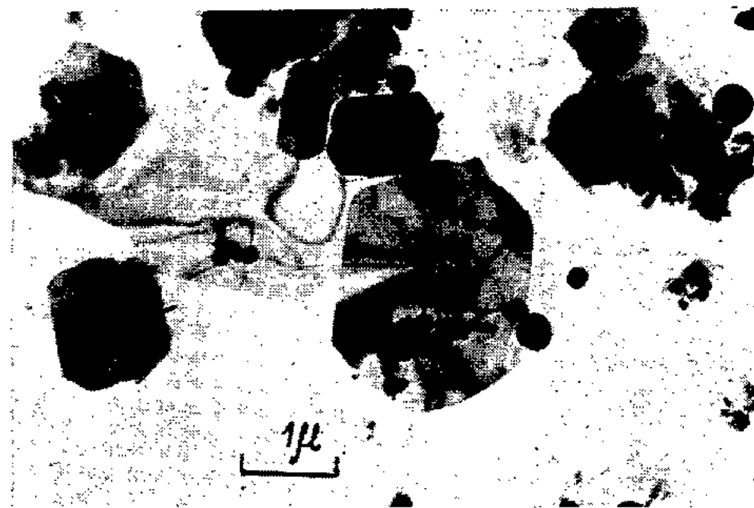


Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6. — Cristaux de kaolin.

Fig. 7. — Cristaux de molybdénite.

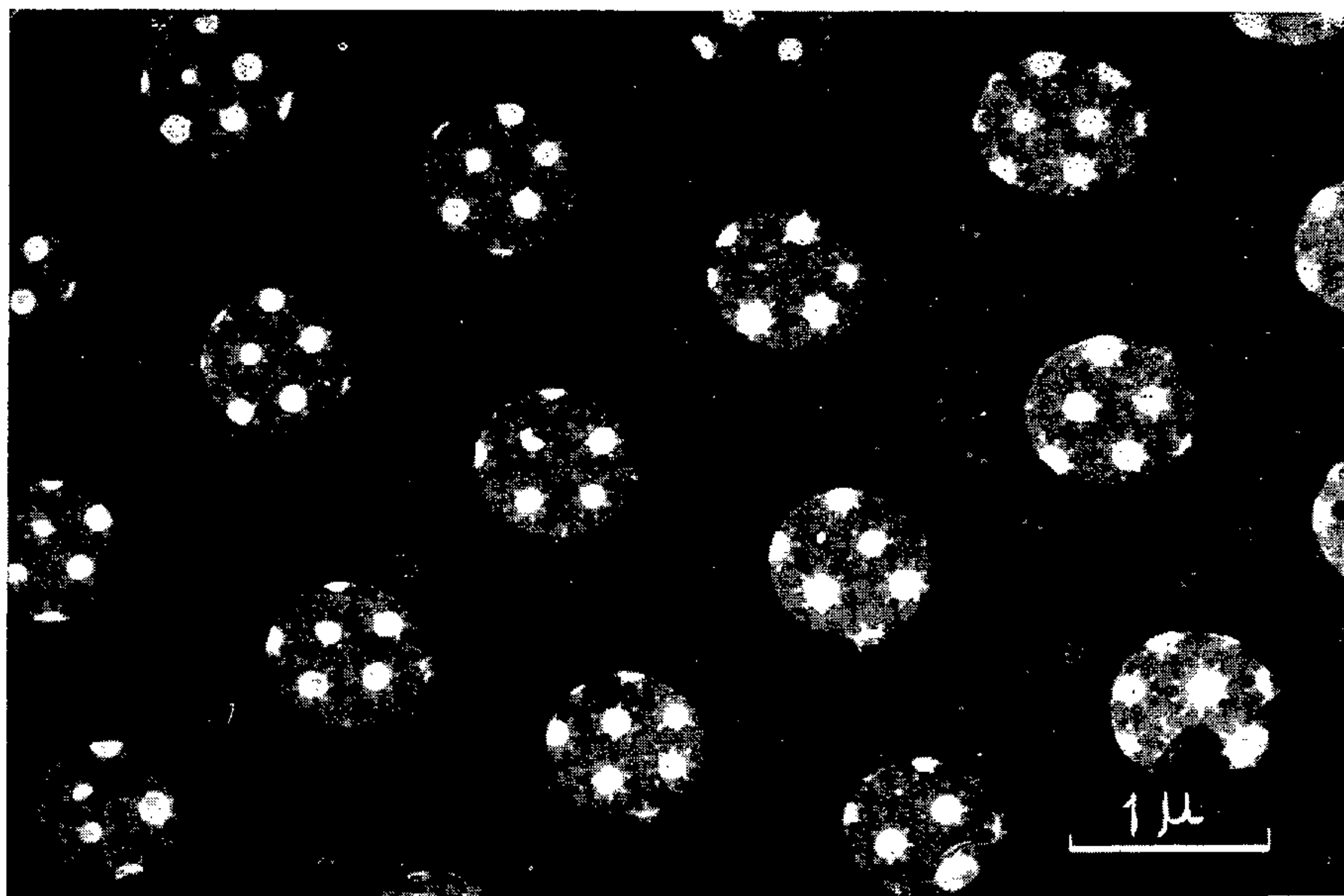
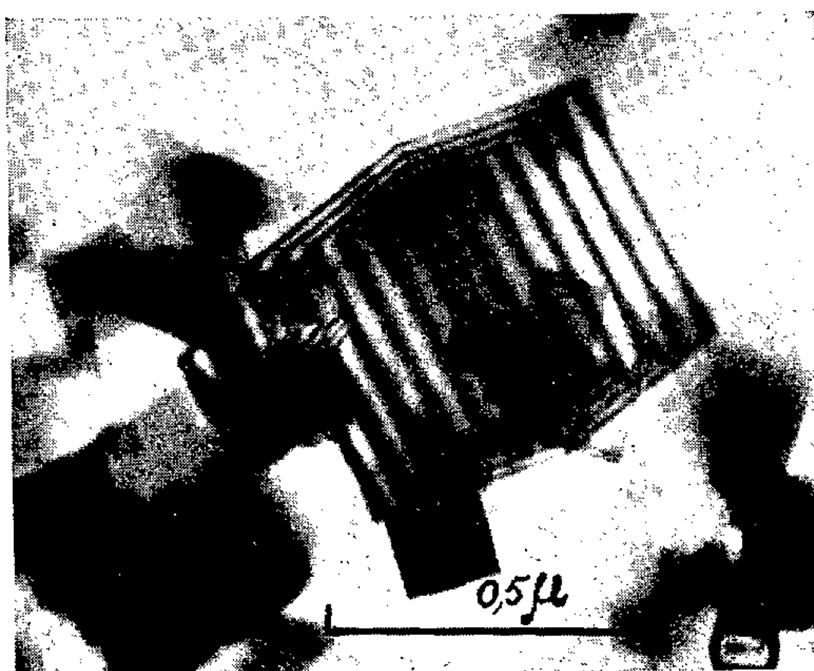


Fig. 8. — Coquille de diatomée.



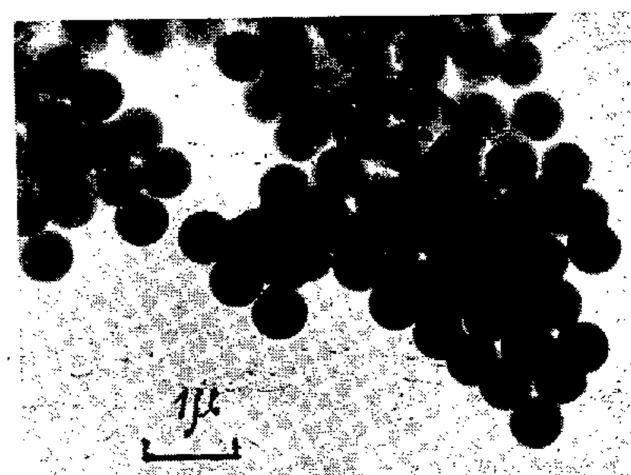


Fig. 9. Fig. 10.

Fig. 9. — Cristal d'oxyde de magnésium montrant des « franges d'égale épaisseur ».

Fig. 10. — Grains de latex. Un léger ombrage au chrome ($e = 20$ Å) s'est montré transparent aux électrons et n'apparaît pas sur le cliché.

centrage de l'ensemble. Nous avons préféré adopter une autre méthode, qui a d'ailleurs été déjà utilisée par quelques auteurs ([10]).

Les lentilles sont fixes. — On les a usinées avec un très grand soin et elles s'adaptent les unes sur les autres avec la précision qui correspond aux normes classiques du travail d'atelier.

Chaque lentille est munie d'un « bloc polaire » métallique S. Celui-ci contient les pièces polaires proprement dites, ainsi que divers dispositifs adaptés au rôle de chaque lentille : porte-objet, porte-diaphragmes, stigmateur, etc.

Ce sont ces divers blocs polaires S *qu'on déplace,* avec un mécanisme micrométrique, pour effectuer le réglage du microscope.

L'objectif. — Nous allons, à titre d'exemple, donner quelques détails sur l'objectif.

Le circuit magnétique se compose des deux pièces O_1, O_2, en acier doux de très bonne qualité au point de vue magnétique; elles s'emboîtent dans le cylindre d'acier O_3, qui les maintient en place.

La bobine magnétisante B est disposée autour de O_2.

Le bloc polaire de l'objectif est représenté à une plus grande échelle sur la figure 2. Les pièces O_1, O_2 portent deux faces planes parallèles F_1, F_2, parfaitement dressées et finement marbrées. Les pièces polaires P_1, P_2, en acier spécial, sont vissées sur un cylindre en laiton S; elles s'ajustent exactement contre F_1 et F_2.

L'étanchéité de S est assurée par deux joints toriques E_1, E_2, en néoprène, logés dans le bloc lui-même.

Sur la tige T_1, en laiton, se trouve fixée une pièce en cuivre rouge t_1, qui reçoit le porte-objet G. Quand il s'agit d'examiner des objets vivants, G a une forme spéciale que nous avons déjà décrite ([1]).

Une autre tige en laiton T_2 porte le diaphragme d'objectif J. Ce diaphragme a, dans nos expériences, un diamètre de 20 μ; il est disposé dans le plan focal image de l'objectif.

T_1 et T_2 peuvent être déplacées suivant une direction parallèle à l'axe du microscope, ce qui permet de situer l'objet à examiner et le diaphragme J, en des positions convenables.

L'objet et le diaphragme d'objectif sont introduits dans le corps de l'appareil au moyen de systèmes d'écluses que nous ne décrirons pas ici.

Signalons que l'objectif est muni d'un stigmateur magnétique.

Voici, enfin, quelques caractéristiques concernant cette lentille qui joue un rôle essentiel dans le microscope :

— diamètre de la partie cylindrique O_3 : 550 mm;
— hauteur de l'objectif : 455 mm;
— poids total de l'objectif : 700 kg;
— poids total de la bobine magnétisante : 145 kg;
— poids du fil de l'enroulement : 100 kg;

— nombre de tours de fil : 28 500;

— diamètre du fil : 0,7 mm;

— résistance du fil : R = 1350 Ω, à 20° C.

La longueur focale de l'objectif varie avec l'intensité du courant dans la bobine magnétisante B et la tension de travail. Pour 1 MV nous pouvons, dès maintenant, indiquer les ordres de grandeur suivants :

$$f_1 = 8\ \text{mm}, \qquad i_1 = 0{,}36\ \text{A};$$
$$f_2 = 5{,}5\ \text{mm}, \qquad i_2 = 0{,}60\ \text{A}.$$

La chambre photographique. — La figure 3 représente une coupe schématique de la chambre photographique. A gauche se trouve un magasin contenant 30 plaques, de format 6,5 × 9 cm, logées dans une cassette. Le tout est fermé par un couvercle étanche.

Sous l'effet de la pesanteur, les plaques viennent successivement se poser sur un chariot transporteur.

On amène une plaque sous le faisceau d'électrons, dans l'axe du microscope; un dispositif approprié permet de savoir que la plaque est dans la position convenable pour prendre une photographie. On soulève alors l'écran fluorescent et le volet obturateur L pendant la durée de la pose, qui est de 2 à 3 s. Quand la plaque a été impressionnée on l'entraîne, avec le chariot, vers un second magasin où elle est maintenue en place par un système de leviers.

Quand on veut recharger le magasin en plaques photographiques, on fait rentrer l'air dans la chambre. Pendant cette opération, le corps du microscope est fermé par une porte étanche P.

Groupes de pompage. — Une vanne permet de séparer le corps du microscope du tube accélérateur proprement dit, dans lequel on fait le vide au moyen d'un premier groupe de pompes.

Un second groupe aspire l'air contenu dans le corps du microscope. Il se compose d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion à huile munie d'un baffle refroidi par un groupe frigorifique. Le débit de la pompe à diffusion, à travers le baffle, est de 350 l/s. Le vide obtenu dans le microscope correspond à une pression de 2.10^{-5} mm Hg, dans les conditions normales de travail.

La pompe à diffusion est directement reliée à une canalisation mère M, de 150 mm de diamètre, sur laquelle sont branchées, en parallèle, plusieurs canalisations de 100 mm de diamètre. On peut isoler la canalisation M de la pompe à diffusion par une large vanne papillon.

Le générateur haute tension. — La description détaillée du générateur haute tension, de 1,5 MV, fera l'objet d'une publication spéciale.

Indiquons simplement que les électrons issus de la cathode franchissent successivement 10 étages d'accélération. A chacun de ces étages ils passent dans l'axe de deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel maximale de 150 kV.

Pour des tensions de travail V de 750 kV, le faisceau qui sort du tube accélérateur a une intensité de 12 à 15 μA. On le reçoit sur un premier diaphragme D_1 placé au-dessus du microscope; il pénètre ensuite dans le condenseur C.

L'alimentation des lentilles électroniques. — Les stabilisateurs de courant destinés à l'alimentation des lentilles électroniques magnétiques du microscope ont été construits au Laboratoire ([11]). Rappelons que, pour des puissances comme celle qui est mise en jeu dans l'objectif, la stabilité atteint 2 millionièmes pendant 10 mn.

Protection contre les rayons X. — Chaque fois que le faisceau d'électrons vient frapper un diaphragme matériel il y a émission de rayons X aux points d'impact. Pour les tensions que nous utilisons, les rayons X sont très durs et pénétrants. Le problème de la protection des opérateurs revêt donc une acuité particulière.

Il faut, en premier lieu, les protéger contre les rayons X qui peuvent être émis de haut en bas, depuis la pièce où se trouve placé le générateur. Dans ce but les salles de travail placées au rez-de-chaussée sont construites avec des murs en ciment baryté de 30 cm d'épaisseur. La densité du ciment est de 3,6.

Le principal foyer de rayons X dans le microscope lui-même est en D_1. Les autres foyers sont : le diaphragme D_2 du condenseur C_2, le porte-objet et le porte-diaphragme de l'objectif, enfin l'écran de la chambre d'observation.

Dans les régions les plus dangereuses nous plaçons des châteaux de plomb réalisés au moyen de briques superposées de 10 cm d'épaisseur. On peut voir sur la figure 5 un écran de plomb à la partie supérieure du microscope et un second autour de la chambre d'observation. Le poids de plomb utilisé est de l'ordre de 2 tonnes.

Dans un autre ordre d'idées indiquons que, pour avoir aisément accès à toutes les parties du microscope, une plate-forme mobile entourant l'instrument permet aux opérateurs d'effectuer les divers réglages.

Réglages. — Nous avons déjà dit que le bloc polaire de chaque lentille est individuellement centré sur l'axe de l'appareil. On le déplace au moyen d'un dispositif mécanique micrométrique commandé par des tiges métalliques : celles-ci sont reliées au bloc polaire par des doubles cardans.

Si cela est nécessaire, on peut parachever le réglage en agissant sur l'orientation du faisceau au moyen de blocs de bobines déflectrices. L'un d'eux, N, placé sous le condenseur, a été représenté sur la figure 1.

La première image donnée par l'objectif se forme sur un écran fluorescent F, percé d'un trou axial de 5 mm de diamètre pour le passage du faisceau. On vise cette image, soit avec une petite lunette, soit au moyen d'une caméra de télévision munie d'un tube vidicon; on observe alors F sur l'écran d'un récepteur de télévision adapté à la caméra.

Pendant la période initiale du réglage, les diaphragmes ne sont pas encore en place et le faisceau de rayons X issu de l'écran fluorescent est particulièrement intense. Afin de ne pas exposer les opérateurs, on adapte sur la chambre R, à la place du viseur V, une seconde caméra de télévision. Tous les réglages s'effectuent en observant l'image du spot formé sur l'écran, au moyen d'un deuxième récepteur de télévision.

Quelques résultats. — Nous publions quelques-unes des premières photographies ([12]), obtenues dans des conditions de travail encore imparfaites. Ceci tient tout d'abord au fait que la tension fournie par le générateur n'a pas atteint le haut degré de stabilité indispensable; d'autre part, des vibrations parfois gênantes sont transmises à la colonne du microscope; elles proviennent de moteurs situés dans le voisinage. Des améliorations substantielles seront apportées, dans un proche avenir, à l'ensemble de notre installation.

La figure 6 représente des cristaux de kaolin.

Celle de la figure 7 se rapporte à des cristaux de molybdénite.

La diatomée de la figure 8 présente des détails de structure qui étaient restés jusqu'ici invisibles à des tensions moins élevées.

La figure 9 montre les franges d'égale épaisseur données par un cristal d'oxyde de magnésium.

Enfin, sur la figure 10, on peut voir des images de grains de latex; ceux-ci ont un diamètre réel de 0,5 μ.

Le microscope électronique a été entièrement construit à Toulouse.

Nous remercions très vivement la Direction des Études et Fabrication d'Armement, ainsi que la Direction de l'atelier de fabrication de Toulouse, pour l'aide qu'elles nous ont apporté en se chargeant de l'usinage des plus grosses pièces du microscope.

Toutes les autres parties mécaniques ont été exécutées par l'atelier du laboratoire.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) G. Dupouy, F. Perrier et L. Durrieu, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2836.

(2) V. E. Cosslett, *Comptes rendus Congrès international de Microscopie électronique*, Paris, 1950, p. 555; L. Marton, *Proc. Conf. on Electron Microscopy*, Cambridge, 1948.

(3) V. E. Cosslett, *Proc. Physical Soc.* 58, 1946, p. 443; W. Glaser, *Acta Phys. Aust.* 4, 1949, p. 38.

(4) M. von Ardenne, *Z. Physik*, 117, 1941, p. 657.

(5) H. O. Müller et E. Ruska, *Kolloid. Z.*, 95, 1941, p. 21.

(6) V. K. Zworykin, I. Hillier et A. W. Vance, *J. Appl. Phys.*, 12, 1941, p. 738.

(7) A. C. Van Dorsten, W. J. Oosterkamp et J. B. Le Poole, *Philips techn. Rev.*, 9, 1947, p. 193.

(8) J. H. Coupland, *Proc. Int. Conf. on Electron Microscopy*, London, 1954 (1956, p. 159).

(9) B. Tadano, Y. Sakaki, S. Maruse et N. J. Morito, *Electron Microscopy*, 4, 1956, p. 5; B. Tadano, S. Katagiri, K. Tchige, Y. Sakaki et S. Maruse, *Comptes rendus du IVe Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 166.

(10) M. von Ardenne, *Kolloid. Z.*, 108, 1944, p. 195.

(11) G. Dupouy et F. Perrier, *Comptes rendus de la Conférence Européenne de Microscopie électronique*, Delft, 1960 (sous presse).

(12) Tous ces clichés ont été pris sous une tension de 750 kV.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du phénylacétylène sous l'influence des catalyseurs organométalliques.* Note (*) de MM. **Georges Champetier** et **Modeste Martynoff.**

Contrairement à l'acétylène, le phénylacétylène n'est pas polymérisé en quantité appréciable par les catalyseurs obtenus par action du chlorure ferrique sur les composés organomagnésiens mixtes ou symétriques. En utilisant le tétrachlorure de titane et un organomagnésien symétrique, il est possible d'obtenir des polyphénylacétylènes jaunes solubles contenant en moyenne 13 motifs monomères et des polymères orangés insolubles de masses moléculaires plus élevées.

La polymérisation de l'acétylène au moyen d'un catalyseur organométallique fut réalisée pour la première fois, en 1929, par A. Job et G. Champetier [1]; ces auteurs faisaient absorber l'acétylène par la solution d'un organomagnésien mixte dans l'éther additionné progressivement de chlorure ferrique. Le polyacétylène obtenu était une poudre noire amorphe, totalement insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels. Il contenait une suite de doubles liaisons conjuguées et se différenciait des cuprènes par sa réactivité chimique marquée.

Un polyacétylène semblable a été obtenu depuis par G. Natta et ses collaborateurs [2] à l'aide des catalyseurs du type Ziegler, préparés en faisant réagir une combinaison d'un métal de transition des groupes IV à VIII du système périodique, avec un composé organométallique d'un élément des groupes I à III. Le procédé fut en même temps étendu aux dérivés acétyléniques supérieurs. De plus, avec des agents de polymérisation solubles, à base d'alcoolates de titane, G. Natta a obtenu un polyacétylène cristallin comportant dans sa molécule des séquences de doubles liaisons conjuguées à configuration trans [3].

Contrairement aux polyacétylènes amorphes ou cristallins, les polymères des composés acétyléniques supérieurs (butyne-1, hexyne-1, phénylacétylène) sont généralement solubles dans les solvants organiques et offrent, de ce fait, des avantages tant du point de vue de la facilité de leur étude que du point de vue de leurs applications.

La présente Note est consacrée à l'étude de la polymérisation du phénylacétylène au moyen des catalyseurs à base de chlorure ferrique ou de tétrachlorure de titane combinés à des organomagnésiens mixtes ou symétriques. Les réactions de ce type n'avaient pas été étudiées dans le cas du phénylacétylène. G. Natta et ses collaborateurs [2] obtinrent avec des catalyseurs analogues à base d'organoaluminiques ou d'organozinciques des polymères jaunes et orangés solubles. Les polyphénylacétylènes préparés par ces auteurs étaient sensiblement identiques à ceux qui ont été décrits plus récemment par des chercheurs russes (Berlin, Korshak, etc.) et qui ont été obtenus par la méthode thermique, soit à la pression atmosphérique

à des températures inférieures à 400° [4], soit sous pression élevée, avec ou sans initiateurs [5] ou encore par polymérisation sous l'influence d'électrons rapides [6].

A. Polymérisation en présence de chlorure ferrique. — Nos premiers essais en vue de polymériser le phénylacétylène ont été effectués avec des catalyseurs résultant de l'action du chlorure ferrique sur des organomagnésiens : bromure de phénylmagnésium ou diéthylmagnésium. La condensation et toutes les manipulations consécutives : essorage, hydrolyse du complexe, lavages, ont été réalisées sous azote. Le mode opératoire et l'appareil étaient ceux décrits par A. Job et G. Champetier (*loc. cit.*) le générateur d'acétylène étant simplement remplacé par un tube gradué permettant l'introduction progressive du phénylacétylène.

1° Le catalyseur C_6H_5—Mg—Br (3 mol) + $FeCl_3$ (1 mol) est complètement inactif vis-à-vis du phénylacétylène lorsqu'on opère en milieu éthéré; on n'observe pas la moindre polymérisation ni à 4°, ni à 45°. En effectuant l'opération au sein du benzène ou du xylène bouillants, on n'obtient que des traces d'un polymère jaune soluble dans l'acétone, le chloroforme et les hydrocarbures aromatiques.

2° Un essai effectué avec le catalyseur $(C_2H_5)_2$ Mg (1,5 mol)+ $FeCl_3$ (1 mol), en solution benzénique bouillante, n'a donné qu'une très faible quantité d'un polyphénylacétylène jaune semblable au précédent.

B. Polymérisation en présence de tétrachlorure de titane. — 1° *Catalyseur* C_6H_5—Mg—Br (3 mol) + $TiCl_4$ (1 mol). — On mélange, sous atmosphère d'azote, une solution de 1,26 g de tétrachlorure de titane dans 125 ml de benzène avec une solution de 3,62 g de bromure de phénylmagnésium dans 121,5 ml d'éther. On chauffe 45 mn à 60-65°, introduit 21,4 g de phénylacétylène et fait bouillir 3 h à reflux. Le produit de la réaction est hydrolysé à l'aide d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 % et le polymère brut est lavé successivement à l'acide sulfurique dilué, à l'eau et au méthanol. Le rendement en produit séché est de 2,3 g. Le polyphénylacétylène ainsi préparé est une poudre orangé rouge dont une très faible partie seulement se dissout dans le benzène ou dans le chloroforme et précipite de ces solutions, par le méthanol, sous forme d'un solide jaune d'aspect pulvérulent.

2° *Catalyseur* $(C_2H_5)_2Mg + TiCl_4$. — Nous avons effectué divers essais en variant les proportions moléculaires respectives des deux réactifs engendrant le catalyseur.

Le mode opératoire ainsi que les quantités de tétrachlorure de titane et de phénylacétylène ont été les mêmes que dans l'expérience précédente.

a. $(C_2H_5)_2Mg$ (0,5 mol) + $TiCl_4$ (1 mol). — L'hydrolyse du produit de la réaction n'a donné que de petites quantités d'une substance incolore à faible masse moléculaire. Trouvé %, C 93,45 et 93,62; H 6,13 et 6,23.

b. $(C_2H_5)_2Mg$ (1 mol) + $TiCl_4$ (1 mol). — On isole du produit d'hydrolyse 0,7 g d'un polymère jaune marron insoluble dans les solvants organiques et 1,3 g d'un polyphénylacétylène jaune soluble. La masse moléculaire de ce dernier, déterminée par cryoscopie dans le benzène, est de 1407. Viscosité intrinsèque (benzène à 25°) : 0,036.

c. $(C_2H_5)_2Mg$ (1,5 mol) + $TiCl_4$ (1 mol). — Avec ces proportions moléculaires, le rendement s'accroît d'une façon appréciable. On obtient 4,4 g d'un polymère orangé insoluble dans les solvants organiques et 6,3 g d'un polyphénylacétylène soluble dans le benzène. Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) : 1425. Viscosité intrinsèque (benzène à 25°) : 0,038.

d. $(C_2H_5)_2Mg$ (2 mol) + $TiCl_4$ (1 mol). — On trouve parmi les produits d'hydrolyse 7 g d'un polyphénylacétylène orangé insoluble et 5 g d'un polymère jaune soluble dans le benzène. Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) : 1440. Viscosité intrinsèque (benzène à 25°) : 0,040.

Les polyphénylacétylènes orangés obtenus au cours de ces essais n'ont pu être étudiés en raison de leur insolubilité complète dans les solvants organiques. Nous avons essayé, sans succès, de les dissoudre dans : acétone, méthylisobutylcétone, benzène, toluène, xylène, chloroforme, acétate d'éthyle, sulfure de carbone, acétonitrile, nitrométhane, diméthylformamide, dioxanne, tétrahydrofuranne. Les solvants tels que le phtalate d'éthyle, la tétraline ou le diméthylsulfoxyde altèrent le polymère sans le dissoudre d'une façon appréciable.

Les polyphénylacétylènes sont beaucoup moins sensibles à l'action oxydante de l'air que les polyacétylènes et peuvent être manipulés avec moins de précautions.

Conclusions. — A. Contrairement à l'acétylène, le phénylacétylène n'est pas polymérisé d'une façon appréciable par les catalyseurs résultant de l'action du chlorure ferrique sur les organomagnésiens mixtes ou symétriques.

B. Les catalyseurs à base de tétrachlorure de titane et d'organomagnésiens mixtes ou symétriques provoquent la polymérisation du phénylacétylène. Les rendements sont beaucoup plus élevés avec les organomagnésiens symétriques. On peut alors obtenir dans le benzène bouillant des conversions du monomère en polymère de l'ordre de 55 %.

C. Le polyphénylacétylène obtenu est formé, dans tous les cas, d'un mélange de polymères orangés insolubles et de polymères jaunes solubles dans certains solvants organiques (acétone, benzène, chloroforme).

D. Les polyphénylacétylènes jaunes préparés à l'aide des catalyseurs à base d'organomagnésiens symétriques et de chlorure de titane ont des masses moléculaires légèrement supérieures à celles de la plupart des polymères obtenus par voie thermique. Ces masses moléculaires sont de l'ordre de 1400 et correspondent à la polymérisation d'en moyenne treize molécules de phénylacétylène. Il est probable que les polyphénylacétylènes orangés insolubles ont des masses moléculaires supérieures.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) A. Job et G. Champetier, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 1089; *Bull. Soc. Chim.*, 47, 1930, p. 279.

([2]) G. Natta, P. Pino et G. Massanti, Brevet italien n° 530.753 du 15 juillet 1955.

([3]) G. Natta, G. Mazzanti et P. Corradini, *Atti Acad. Naz. dei Lincei, Rendiconti Sc. fis. mat. e nat.*, 25, 1958, p. 3.

([4]) A. A. Berlin, L. A. Blumenfeld, M. I. Tscherkachin, A. F. Calmanson et O. G. Selskaija, *Vysokomol. soeden.*, 1, 1959, p. 1361; A. A. Berlin, M. I. Tscherkachin, O. G. Selskaija et V. E. Limonov, *ibid.*, p. 1818; A. A. Berlin, *Chim. i. Technol. Polym.*, nos 7-8, 1960, p. 1939.

([5]) V. V. Korshak, A. M. Polyakova et D. M. Suchkova, *Vysokomol. soeden.*, 2, 1960, p. 1246.

([6]) I. M. Barkalov, A. A. Berlin, V. I. Goldanskij et B. G. Dzantiev, *Vysokomol. soedin.*, 2, 1960, p. 1103.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des acides trans norpiniques actifs.* Note (*) de M. **Marcel Delépine** et Mme **Marcelle Harispe** (1).

Les acides norpiniques peuvent s'obtenir à partir des pinènes par une suite régulière de réactions : pinène → hydroxypinanone → acide pinononique → acide norpinique. Grâce à une observation antérieure de Delépine et Badoche, on peut transformer en un isomère l'acide pinononique issu de l'hydroxypinanone dans des conditions déterminées; si l'acide initial est considéré comme ayant la configuration cis, l'autre est trans. L'expérience montre que celui qui est admis comme cis conduit à un acide norpinique inactif, de structure symétrique; l'autre, supposé trans, conduit effectivement à un acide norpinique actif, de structure dissymétrique, si l'on est parti d'une hydroxypinanone active.

Comme complément de recherches sur l'oxydation de l'α-pinène, nous tenions à obtenir un acide norpinique actif, c'est-à-dire l'acide *d* ou *l* trans, car les auteurs antérieurs ont, en général, fait des opérations conduisant à des substances inactives.

Les acides norpiniques sont des diméthyl-1.1 dicarboxy-2.4 butanes, l'un cis (I), l'autre trans (II) :



Le premier est inactif par nature, le second peut se présenter sous forme dextrogyre, lévogyre ou racémique.

Nous ne pouvons citer tous les travaux qui ont conduit à l'acide cis ou au racémique trans.

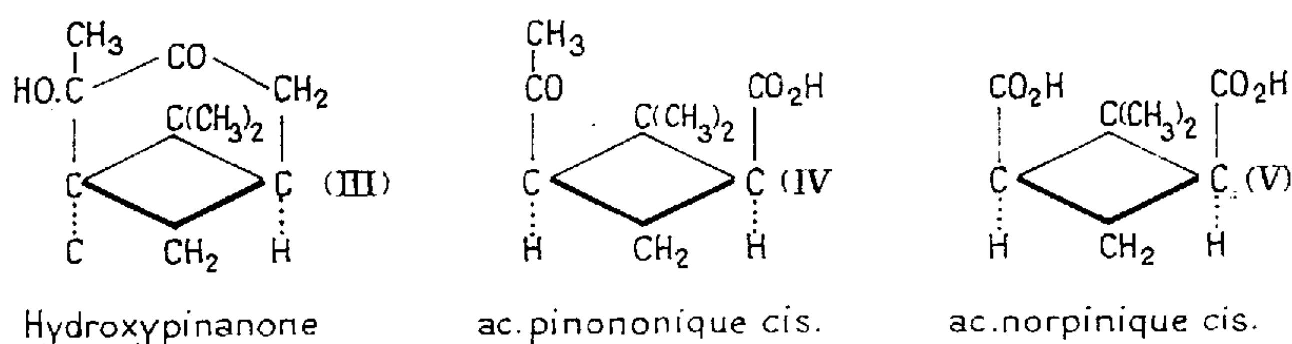
Au moment où nous avions obtenu l'acide norpinique trans actif dérivé du *d* α-pinène, sont parus deux articles de Trave et Garanti (2) qui préparèrent les deux isomères à partir d'un acide *dl* norpinique trans obtenu suivant la synthèse de Kerr (3), ainsi que de l'acide *dl* trans, issu de l'acide cis isomérisé par Perkin et Simonsen (4) par chauffage à 180° pendant 2 h avec de l'acide chlorhydrique. On aboutit, dans les deux cas, à un acide fusible à 138-142°. Trave et Garanti ont montré que c'était un mélange, à peu près à parties égales, de cis et de *dl* trans, qu'ils ont pu scinder par l'intermédiaire de leurs sels de baryum, en l'isomère cis, fusible à 174-175° et le *dl* trans, fusible à 178-179°, qu'ils dédoublèrent au moyen de la brucine et de la quinine.

Assez récemment, Howell et Fisher (5) ont confirmé le procédé d'isomérisation par ClH et, en outre, préparé leur acide cis avec de l'acide *d*-pinononique F 131°, $[\alpha]_D$ +42°,5 (éther) en le décomposant par action

de l'hypochlorite de sodium; leur acide cis-norpinique fondait à 176°. On notera que l'acide pinononique de départ correspond à celui que Delépine et Badoche ont considéré comme acide cis (IV).

Ces précédents nous engagent à faire connaître nos propres expériences. Elles puisent leur principe dans l'étude que Delépine et Badoche [6] ont publiée en 1951 sur les acides pinononiques *d*, *l* et *dl*. Ces acides furent obtenus purs en oxydant, par le permanganate de potassium, les dérivés benzylidéniques des hydroxypinocamphones. On réussit aussi bien avec l'hydroxypinocamphone même (ou hydroxy-2 pinane one-3). A ce sujet, rappelons qu'en avril 1932 nous avions fait connaître, lors du 65e Congrès des Sociétés Savantes à Besançon [7], l'hydroxypinocamphone en question et sa transformation directe en acide pinononique [cette origine officielle est loin d'être un facteur de publicité, et l'on attribue volontiers [8] la préparation de l'hydroxypinocamphone à Kuwata qui l'a publiée cinq ans plus tard [9]].

En faisant connaître les acides pinononiques, Delépine et Badoche ont montré que, *comme les acides pinoniques*, ils étaient susceptibles, en présence des alcalis, de subir une transformation avec équilibre. Si nous attribuons à l'acide pinononique (IV), issu de l'hydroxypinanone (III), une configuration cis, qui est celle qu'on déduit de la formule de cette dernière en supposant que la structure est conservée, on aboutit à un acide pinononique cis (IV). (Celui-ci, traité avec précaution par l'hypobromite de sodium conduit à l'acide norpinique cis V.)

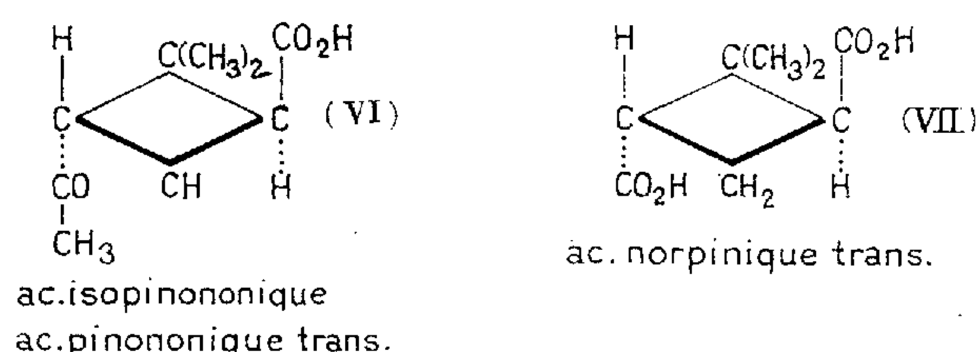


Hydroxypinanone ac. pinononique cis. ac. norpinique cis.

Si l'on est parti d'hydroxypinocamphone venant de *d*-pinène, on obtient un acide pinononique F 132° de pouvoir rotatoire dextrogyre (par exemple, $[\alpha]_D^{20}$ + 116°,5, après transformation en sel de sodium). La solution du sel de sodium additionnée d'un excès de soude, tel que la normalité soit de 1/5-1/10, subit un abaissement de pouvoir rotatoire jusque vers + 72°. Si l'on récupère l'acide par décomposition de la solution avec un excès d'acide chlorhydrique, on obtient un mélange d'acides pinononiques dont on peut extraire 25 % environ d'un acide F 75° de pouvoir rotatoire — 55° (après saturation exacte par la soude). Cet isomère fut appelé acide isopinononique. En attribuant la configuration cis (IV) à l'acide originel, on est conduit à supposer que le nouvel acide est le trans (VI).

Si l'on traite celui-ci par l'hypobromite, on devra obtenir un acide norpinique (VII) et, s'il a conservé la configuration de l'acide (VI), il devra

être actif. C'est ce que nous avons observé. On récolte un acide qui, recristallisé dans le benzène bouillant (20 parties) fond à 160° et possède, dans l'acétate d'éthyle un pouvoir rotatoire de — 33°,8. Ces valeurs sont bien de l'ordre de celles que Trave et Garanti ont obtenues dans leur deuxième Mémoire (F 161-162°; $[\alpha]_D^{20}$ + 31°,5) en dédoublant leur acide *dl* trans par la quinine et la brucine.



Nous avons tenu à compléter notre travail avec l'antipode pinononique issu du *l*-pinène et sommes arrivés à un acide *d* norpinique $[\alpha]_D^{20}$ + 31°,5. En possession des deux antipodes nous avons réussi à montrer que le mélange de solutions aqueuses à 20 % de chacun d'eux donne une cristallisation des plus nettes. Les cristaux séparés fondent à 180°.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
(1) Avec l'assistance de Mlle Méa du C. N. R. S.
(2) R. TRAVE et S. GARANTI, *Gazz. chim. ital.*, 90, 1960, p. 597-611 et 612-617.
(3) C. KERR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 614.
(4) W. H. PERKIN et G. L. SIMONSEN, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 1176.
(5) H. HOWELL et G. S. FISHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6316.
(6) M. DELÉPINE et M. BADOCHE, *Ann. Chim.*, 12e série, 6, 1951, p. 777.
(7) M. DELÉPINE et Mlle M. GRANDPERRIN, 65e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1932, p. 101.
(8) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, 16, 1949, p. 96.
(9) T. KUWATA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2509.

(*Laboratoire de Chimie organique des hormones, Collège de France.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la présence d'hydrocarbures du type benzo-3.4 pyrène dans les vases côtières et les sables de la plage de la rade de Villefranche (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Jacques Bourcart**, Mlle **Claude Lalou** et M. **Lucien Mallet**.

Dans la précédente Note ([1]), l'un de nous (L. Mallet) a attiré l'attention sur la présence dans les vases des baies, anses et ports de la côte de la Manche et de l'Atlantique d'hydrocarbures cancérigènes du type benzo-3.4 pyrène, ces substances dangereuses sont, en outre, susceptibles d'être concentrées dans la faune comestible qui vit dans ces milieux.

Les vases côtières étant dues, comme nous l'avons démontré ([2]) à la concentration de toutes les particules flottées, soit à la surface, soit entre deux eaux, dans la mer, provenant des poussières continentales portées

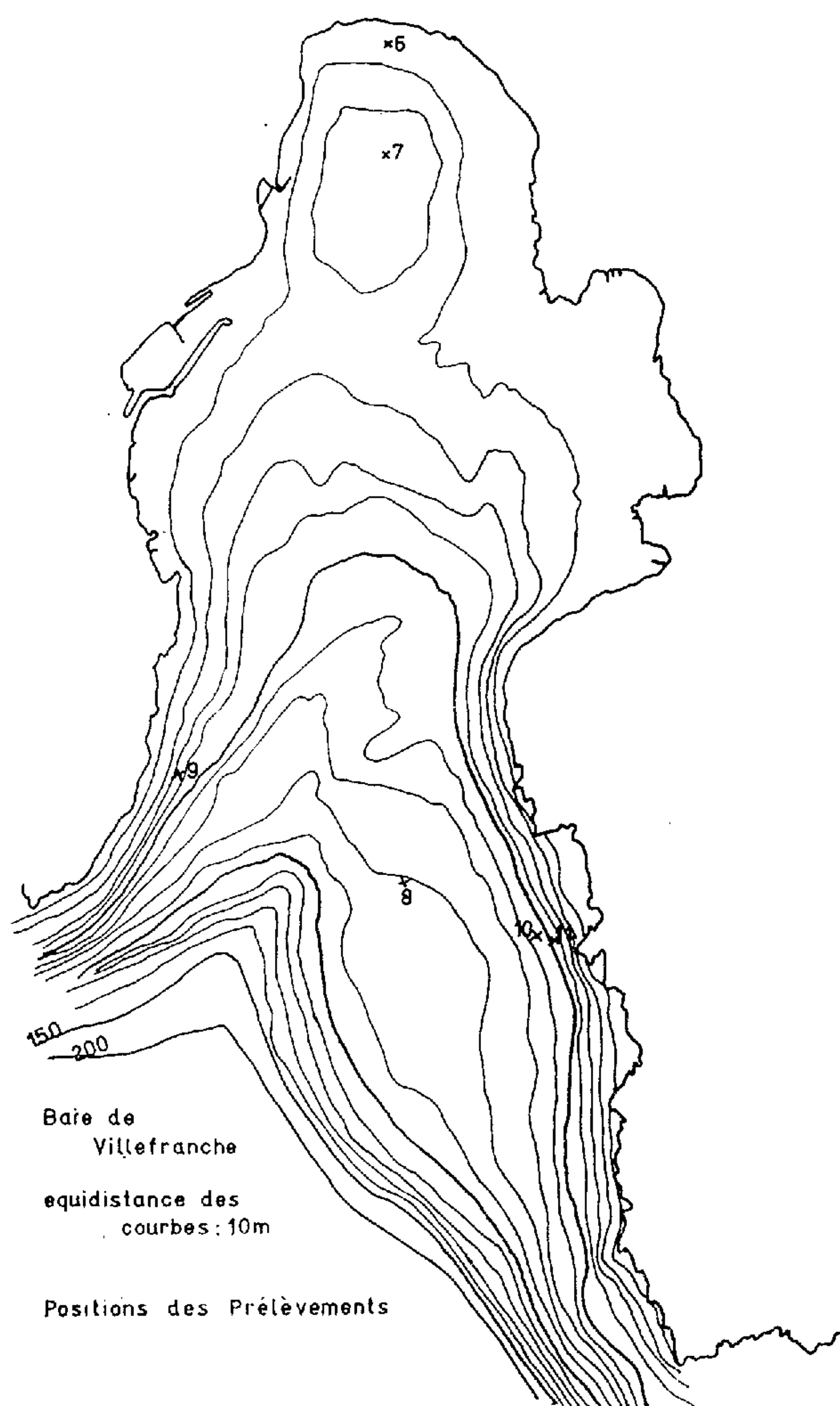


Fig. 1.

à la mer par les fleuves, ou du plancton, nous avons recherché ces particules d'hydrocarbures dans les vases de la rade de Villefranche. Celle-ci, en effet, joue le rôle d'une véritable « trappe à vase » pour toutes les particules, quelle qu'en soit l'origine, qui proviennent du large et ne reçoit aucun affluent en provenance de la terre. Il est en outre facile de comparer à ce sédiment, ceux : sables et vases, entièrement d'origine terrigène,

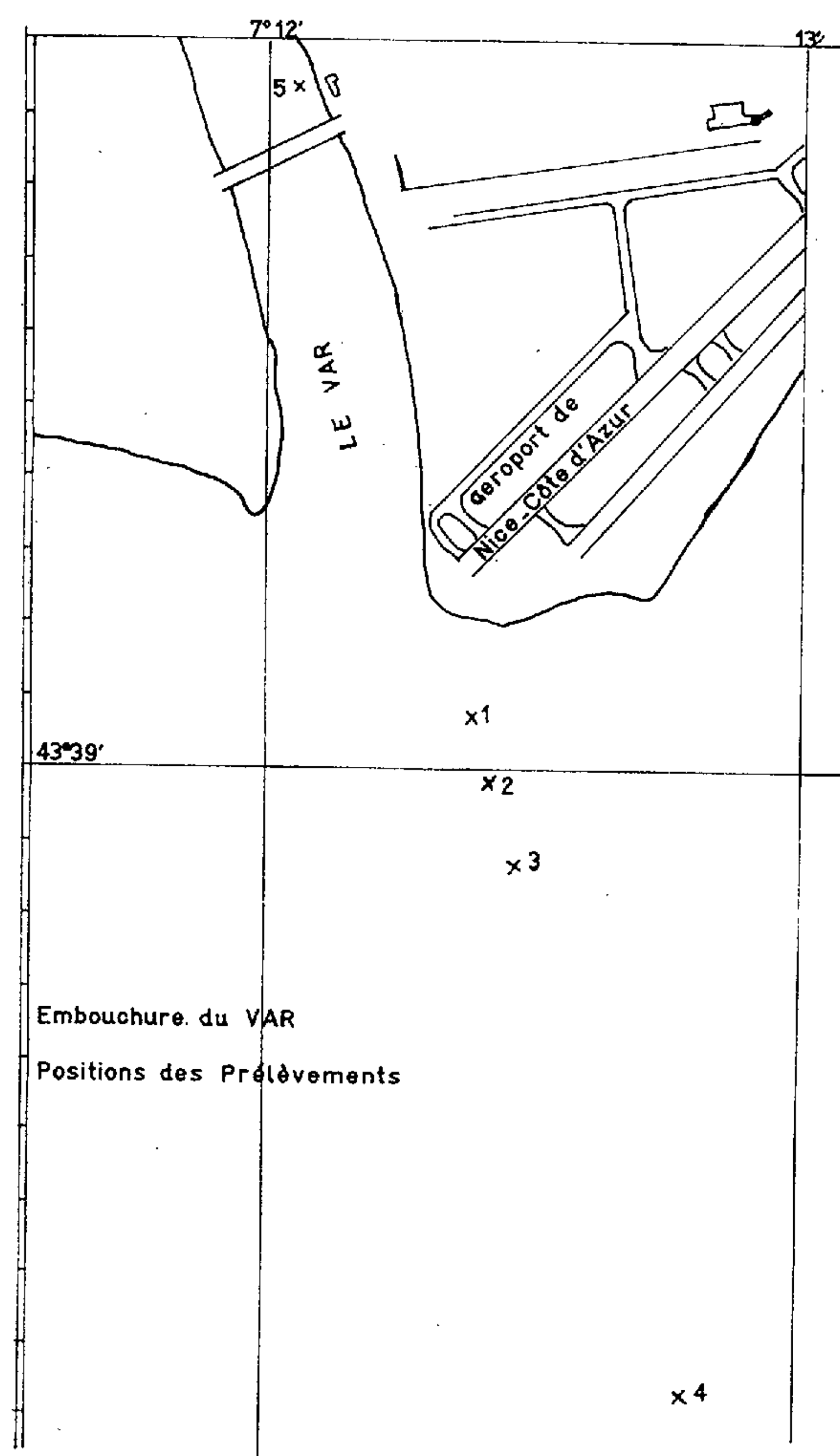


Fig. 2.

qui sont apportés dans la baie des Anges près de Nice par un fleuve, le Var. Dans le but d'avoir une première idée de l'origine des particules apportées par la mer, l'étude des sables de la région mentonnaise a été faite également de ce point de vue.

La rade de Villefranche, dans laquelle une grande accumulation de particules marines se fait pendant toute l'année, a été l'objet des études continues de la Station océanographique de l'Université de Paris qui y est située, depuis 1947. Cette rade, en forme de trèfle (*fig.* 1) n'est ouverte que vers le large, c'est-à-dire vers le Sud. La partie la plus profonde,

jusqu'à 60 m environ est remplie par la vase bleue calcaire, beige en surface; le centre, en revanche, est entièrement couvert par un « herbier » de Posidonies qui s'étend presque jusqu'au littoral dont il n'est séparé que par une étroite frange de sable coquillé. Mais, sous la vieille ville de Villefranche, dans la branche nord du trèfle, une cuvette karstique (doline) a été envahie dans la dernière transgression marine. Elle est remplie par une vase noire sulfurée, très riche en fibres de Posidonies.

Dans ces trois parties différentes, un certain nombre de prélèvements ont été effectués pour y doser le benzo-3.4 pyrène. La proportion de celui-ci est donnée en microgrammes par 100 g de sable vaseux ou de vase.

N°.	Profondeur (m).	Caractéristiques de l'échantillon.	Benzo-3.4 pyrène (μg/100 g).
8	82	Vase beige au centre de la rade	40
9	34	Rive Ouest de la rade sur une transversale Ouest-Est 9-11	3
10	54	Sable coquillé	Traces
11	48	Sable coquillé	7,5
7	16	Vase noire de la cuvette	150
6	4	Sable de la plage des Marinières tout au fond de la rade	40

La proportion de benzopyrène dans le fond de la rade est comparable à celle qui se fait à l'embouchure de l'Orne ou dans le vieux port de Douarnenez, c'est-à-dire dans les lieux les plus contaminés de nos côtes atlantiques ([1]).

Mais la répartition de ces produits en baie de Villefranche montre que, s'ils viennent certainement de la mer par les courants venant du large (et transportant d'ailleurs tous objets flottés : épaves, ponces, grands Siphonophores et taches de mazout), ils s'accumulent en grande quantité au fond même de la baie et non dans l'axe ou sur ses rives. Il faut remarquer, d'ailleurs, que la quantité globale d'hydrocarbures contenue dans un sédiment à l'origine pulvérulent et dispersé dépend de la surface globale de ses grains et est donc beaucoup plus grande dans une vase que dans un sable.

Nous avons été très étonnés de constater que le Var apporte une très faible quantité d'hydrocarbures à la baie des Anges. Les prélèvements suivants ont été effectués à partir du viaduc du chemin de fer, dans sa partie fluviale, jusqu'à une centaine de mètres de profondeur en mer, à environ 1 mille au large du terrain d'aviation (*fig.* 2) les résultats sont les suivants :

N°.	Profondeur (m).	Caractéristiques de l'échantillon.	Benzo-3.4 pyrène (μg/100 g).
5	–	Sable du fleuve en amont du viaduc	3,4
1	1	Sable	2
2	4	Sable	1,5
3	5	Sable vaseux	2,5
4	102	Vase	Non identifié

Dans la région mentonnaise, deux échantillons ont été étudiés :

plage de Menton : 5 μg %;

plage de Garavan (frontière) : environ 2 μg %.

Ces chiffres nous indiquent que la provenance des hydrocarbures n'est à rechercher ni dans l'arrière-pays de Nice, ni en direction de la côte

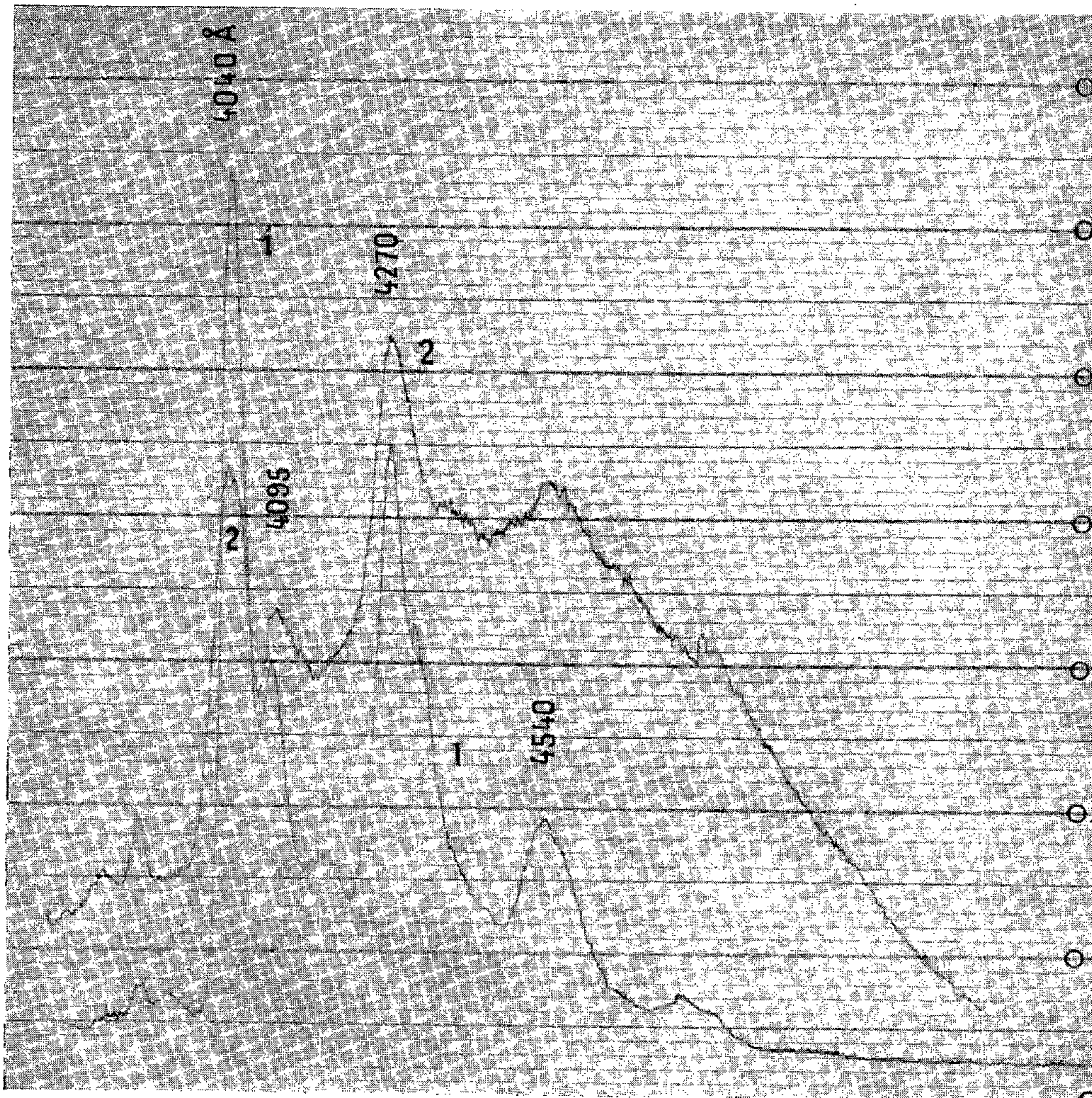


Fig. 3.

(1) Benzo-3.4 pyrène.

(2) Extrait de la vase noire zone 7.

italienne, mais que ceux-ci sont amenés du large et concentrés dans la rade de Villefranche avec toutes les poussières par un mécanisme analogue à la concentration de l'écume ou de tout débris flotté dans les ports ou anses où, quand ils sont apportés par les vagues ou la marée montante, ils ne peuvent plus sortir. Quant à leur origine première, il est nécessaire

maintenant d'étudier d'autres zones d'accumulation de vase comme la rade occidentale de Marseille ou des zones *a priori* suspectes comme l'étang de Berre ou l'étang de Thau.

L'importance de la pollution des plages de notre littoral méditerranéen justifie une étude approfondie de ce problème.

(*) Séance du 23 janvier 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 565.

(Travail de Laboratoire Municipal de Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouvelles recherches histologiques sur des greffes hypophysaires après une survie prolongée chez le Rat hypophysectomisé.* Note (*)
de M. **Robert Courrier**, Mme **Andrée Colonge**, MM. **Marc Herlant** et **Jean-Lambert Pasteels**.

Des greffons hypophysaires, étudiés après plusieurs mois de survie chez le Rat mâle, hypophysectomisé, montrent des cellules « bêta » développées et d'aspect actif, bien que peu granuleuses. Le développement de ces cellules concorde avec le maintien de la spermatogenèse et du volume du testicule. L'hypertrophie considérable des cellules à prolactine (epsilon) est en outre confirmée.

Au cours d'expériences précédentes, R. Courrier et A. Colonge ont démontré que des greffes d'hypophyse, étudiées après 6 ou 24 mois de survie, manifestent une dépression profonde de leur pouvoir thyréotrope et surtout corticotrope. Mais ces greffons, étudiés chez le Rat *mâle*, et provenant de frères de même nichée, conservent une activité gonadotrope importante : les testicules contiennent encore des spermatozoïdes ; les vésicules séminales sont souvent bien développées [(1) à (4)].

On sait que, selon Everett (5), (6), l'hypophyse greffée à distance de l'hypothalamus, chez la femelle, perd ses activités gonadotropes, corticotrope et thyréotrope, tandis que sa fonction lutéotrope est conservée et même renforcée. Sanders et Rennels (7) ont démontré histologiquement l'existence de cellules de lactation dans de tels greffons.

Une première étude cytologique de greffons juxtathyroïdiens ou juxtarénaux a confirmé l'existence de cellules à prolactine hypertrophiées, chez le Rat mâle cette fois. En outre, cette étude a révélé l'existence de cellules gonadotropes pauvres en granulations (8).

Outre les douze greffons précédemment étudiés, nous disposons à présent de huit nouveaux transplants hypophysaires, toujours pratiqués chez le Rat mâle de souche Wistar. Il s'agit de greffons sous la thyroïde, sous la capsule du rein et d'un greffon dans le testicule. Les hypophyses greffées proviennent non seulement d'animaux mâles, mais aussi de femelles de la même nichée que les animaux recevant la greffe.

Ces greffes, fixées au Bouin-Hollande-sublimé, ont été soumises aux techniques de coloration décrites récemment (9) et qui ont permis à deux d'entre nous de différencier le mieux les divers types cellulaires de l'hypophyse du Rat :

— le trichrome d'Herlant au bleu d'Alizarine acide, qui est la méthode de choix pour identifier les cellules « epsilon » (responsables de la sécrétion de la prolactine) (10);

— le bleu Alcian-PAS. Cette dernière technique permet une distinction particulièrement précise entre éléments thyrotropes et gonadotropes, même lorsqu'ils sont peu développés. En outre, elle permet de caractériser les deux catégories de cellules gonadotropes (11), (12).

L'image histologique des greffes ne varie guère en fonction de la durée de survie des animaux étudiés (tous ont été sacrifiés quatre mois au moins après la greffe).

La majeure partie des greffons est constituée de cellules « epsilon ». Ces éléments sont peu granuleux. Cependant quelques grains érythrosinophiles ont permis de les identifier de façon certaine. Comme il a été décrit précédemment, ils présentent tous les signes histologiques d'une vive activité fonctionnelle : cytoplasme abondant, ergastoplasme et appareil de Golgi très développés. Par contre, les éléments « alpha » ne sont qu'exceptionnellement représentés. Nous en avons retrouvé quelques-uns, de taille extrêmement réduite, dans un greffon juxtathyroïdien, six mois après la transplantation.

Les cellules « delta » (thyrotropes) ne sont guère mieux représentées : elles ont été fréquemment identifiées, mais sous forme de très petits éléments au cytoplasme réduit. Leur aspect histologique concorde donc avec l'activité thyréotrope souvent très faible des greffes, suffisante cependant pour stimuler les vésicules thyroïdiennes à proximité immédiate du greffon hypophysaire ([2]).

L'étude des cellules gonadotropes a particulièrement retenu notre attention. Elles sont présentes dans tous les greffons, mais leur développement varie d'une greffe à l'autre. Ceci concorde avec l'activité gonadotrope, parfois presque aussi importante que normalement, mais parfois beaucoup moindre, manifestée par les greffons. Nous avons observé dans tous les cas, des éléments « bêta » (responsables de la sécrétion de FSH). Il existe un parallélisme remarquable entre l'importance de leur développement et l'existence, chez les porte-greffes, d'une activité gonadotrope bien conservée. Chez les animaux, dont les testicules sont volumineux et contiennent des spermatozoïdes, les cellules « bêta » sont nombreuses; leur taille est presque aussi importante que dans l'hypophyse *in situ*; leur appareil de Golgi est très développé. Par contre, leurs granulations sont peu abondantes. Chez ces mêmes animaux dont la fonction gonadotrope est respectée, on retrouve quelques cellules « gamma » (sécrétant LH). Elles sont toujours rares et de petite taille, et ne sont pas identifiables chez les animaux dont les testicules et les vésicules séminales étaient moins développées.

Le cas du seul greffon intratesticulaire est particulièrement significatif. Ce greffon n'a guère manifesté d'activité gonadotrope, même de voisinage. L'implantation de l'hypophyse avait été réalisée trois mois après l'hypophysectomie. Un testicule, prélevé à ce moment, pesait 140 mg. Quatre mois plus tard, au moment du sacrifice de l'animal, le testicule restant, qui contenait le greffon, ne pesait que 235 mg. La greffe était cependant vascularisée et en bon état. Aucune cellule « gamma » n'y a été observée. Les cellules « bêta » étaient rares et très réduites.

Au contraire, chez un animal de même nichée, hypophysectomisé et greffé les mêmes jours que le précédent, sacrifié après le même délai, mais chez lequel la greffe a été pratiquée sous la capsule du rein, le testicule restant prélevé à l'autopsie pèse 813 mg et produit de nombreux spermatozoïdes, tandis que le premier testicule prélevé, trois mois après l'hypophysectomie et au moment de la greffe d'hypophyse pesait 215 mg, sans trace de spermatozoïde. Les éléments « bêta » sont cette fois très développés; on relève en outre quelques cellules « gamma ».

Cette observation de greffe intratesticulaire semblerait en contradiction avec celles d'Aron et Petrovic [13]. Notons cependant que la greffe a été pratiquée, chez nous, trois mois après l'hypophysectomie, dans un testicule déjà atrophié; tandis que celles de ces auteurs ont été pratiquées avant l'hypophysectomie.

Le lobe intermédiaire a été retrouvé dans trois greffons, sous la capsule de rein, après une survie de quatre mois. Les cellules qui le constituent paraissent hypertrophiées. Elles restent modérément cyanophiles, PAS-positives et colorables par le bleu Alcian.

Aucune différence n'a été observée jusqu'à présent, dans la cytologie et la fonction des greffons, selon le sexe de l'hypophyse transplantée.

La présence de cellules « bêta » d'aspect actif, bien que peu granuleuses, explique fort bien le maintien d'un volume testiculaire appréciable et d'une spermatogenèse normale, chez la plupart des rats greffés.

Le développement de l'interstitielle du testicule, de la prostate et des vésicules séminales, reste plus délicat à interpréter. Certes, chez les animaux présentant de tels caractères, et chez eux seuls, il existe un certain développement des cellules « gamma ». Mais ces éléments sont peu abondants et peu développés. Il est donc possible qu'il faille faire appel en outre aux expériences de Segaloff, Steelman et Flores [14], qui démontrent que la prolactine renforce l'action de la gonadotrophine LH, pour expliquer le maintien de cette dernière activité chez les animaux porteurs de greffons hypophysaires.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) R. Courrier, *Archives de Biologie*, 67, 1956, p. 461.
(2) R. Courrier, *Acta Physiol. Pharmacol. neerland.*, 6, 1957, p. 641.
(3) R. Courrier et A. Colonge, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 388.
(4) R. Courrier et A. Colonge, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2449.
(5) J. W. Everett, *Endocrinol.*, 54, 1954, p. 685.
(6) J. W. Everett, *Endocrinol.*, 58, 1956, p. 786.
(7) A. E. Sanders et E. G. Rennels, *Z. Zellforsch.*, 49, 1959, p. 263.
(8) M. Herlant, A. Colonge et R. Courrier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1770.
(9) M. Herlant, *Bull. Microsc. Appl.*, 10, 1960, p. 37.
(10) M. Herlant et J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2625.
(11) J. L. Pasteels, *Ann. d'Endocr.* (sous presse).
(12) M. Herlant et J. L. Pasteels (sous presse).
(13) M. Aron et A. Petrovic, *Arch. d'anat. Micr. et de Morph. Exp.*, 48, 1959, p. 179.
(14) A. Segaloff, S. Steelman et A. Flores, *Endocr.*, 59, 1956, p. 233.

(Collège de France et Faculté de Médecine de Bruxelles.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Remarques sur la division des fonctions abéliennes.* Note (*) de M. **Georges Poitou**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Identification de certains groupes arithmétiques introduits par divers auteurs; définition d'une application qui intervient dans la comparaison de la division par n et par n^2.

1. Soient A une variété abélienne définie sur un corps k de caractéristique o, et A_k le groupe des points de A définis sur k. Soit μ une isogénie de A sur elle-même, définie sur k. La forme faible du théorème de Mordell-Weil affirme que le groupe $A_k/\mu A_k$ est fini si k est un corps de nombres algébriques. Pour le démontrer, on plonge généralement ce groupe dans un groupe plus commode à manier; chez Weil ([1]), un produit de groupes de la forme $k^\star/k^{\star m}$; chez Roquette ([2]), le groupe $H^2_{\text{sym}}(A_\mu, k^\star)$ des 2-classes de cohomologie symétriques du noyau A_μ de μ, opérant trivialement sur le groupe multiplicatif; Cassels ([3]) utilise certains groupes d'applications qui seront définis plus loin; Lang-Tate ([4]) déduisent de la suite exacte

$$0 \to A_\mu \to A \to \mu A \to 0$$

la suite exacte suivante :

$$0 \to A_k/\mu A_k \to H^1(k, A_\mu) \to H^1(k, A)_\mu \to 0, \tag{1}$$

où les groupes de cohomologie proviennent des cochaînes de type fini du groupe de Galois G de la clôture algébrique $\bar{k}$ de k, opérant sur les points de A.

A la différence des autres auteurs, Lang-Tate ne font pas l'hypothèse que chaque point de A_μ est rationnel sur k. On remarque ici que, sous cette hypothèse, les diverses constructions précédentes sont en fait identiques.

2. On sait (Lang-Tate, proposition 4) que le groupe de Châtelet $H^1(k, A)$ s'identifie au groupe des classes d'espaces homogènes principaux sur A, définis sur k. Chaque tel espace admet une bijection (birationnelle biholomorphe) u sur A, définie sur $\bar{k}$, et possédant la propriété :

(T) Pour tout $\sigma \in G$, $u^\sigma \circ u^{-1}$ est une translation de A.

Considérons entre bijections possédant la propriété (T), la relation d'équivalence $u_1 \sim u_2$ définie par l'existence d'une bijection f définie sur k telle que $u_2 \circ f \circ u_1$ soit une translation de A.

PROPOSITION 1. — *Les classes suivant la relation* $\sim$ *des bijections possédant la propriété* (T) *correspondent biunivoquement aux éléments de* $H^1(k, A)$.

La condition (T) est réalisée pour les bijections u telles que $\mu \circ u$ soit définie sur k. Entre ces bijections, on peut introduire la relation d'équivalence $u_1 \underset{\mu}{\sim} u_2$ définie par l'existence d'une bijection f définie sur k telle que $\mu \circ u_1 = \mu \circ u_2 \circ f$.

PROPOSITION 2. — *Les trois groupes de la suite* (1) *s'identifient à des groupes de classes des bijections* u *telles que* $\mu \circ u$ *soit défini sur* k. *Le premier est le groupe des classes suivant* $\underset{\mu}{\sim}$ *des* $u \sim 1$, *le second celui des classes suivant* $\underset{\mu}{\sim}$, *et le troisième celui des classes suivant* $\sim$.

Le second groupe est celui des « μ-coverings » de Cassels.

3. Supposons dans ce paragraphe le corps k agrandi jusqu'à rendre rationnels les points de A_μ et à contenir assez de racines de l'unité (cette dernière condition pouvant être remplacée par la rationalité des points du noyau de la transposée de μ). Soit $\hat{A}_\mu$ le groupe des caractères de A_μ, et (ψ_σ) un cocycle de $H^1(k, \hat{A}_\mu)$. Pour tout x de A_μ, $(\psi_\sigma(x))$ est un cocycle de $H^1(G, \bar{k}^\star)$, donc dégénéré et de la forme $\theta(x)^{\sigma-1}$. En composant avec le passage au quotient $\bar{k}^\star/k^\star$, on obtient un homomorphisme de A_μ dans $\bar{k}^\star/k^\star$ (« classe d'invariance » de Cassels) et réciproquement. Si l'on pose

$$c(x, y) = \frac{\theta(x+y)}{\theta(x)\,\theta(y)}, \tag{2}$$

$c(x, y)$ est dans $k^\star$ et définit un 2-cocycle symétrique de A_μ opérant trivialement dans $k^\star$ [« abelsche Faktorklassensystem » de Hasse ([5])], ou encore une algèbre commutative sur k, dont le groupe des automorphismes s'identifie à $\hat{A}_\mu$. Inversement, un corps de décomposition d'une telle algèbre fournit une décomposition de $c(x, y)$ sous la forme (2).

PROPOSITION 3. — *Si le corps* k *rend rationnels les points de la division de* 0 *par* μ *et par sa transposée, le groupe* $H^1(k, \hat{A}_\mu)$ *s'identifie canoniquement au groupe* $\mathrm{Hom}(A_\mu, \bar{k}^\star/k^\star)$ *et au groupe* $H^2_{\mathrm{sym}}(A_\mu, k^\star)$ *des classes d'algèbres de Hasse sur* k *dont* $\hat{A}_\mu$ *est le groupe des automorphismes.*

La décomposition de A_μ en groupes cycliques donne alors les fonctions de Weil.

4. Soient ν et μ deux isogénies de A sur A. La suite exacte

$$0 \to A_\mu \to A_{\nu\mu} \underset{\mu}{\to} A_\nu \to 0$$

implique, d'après Lang-Tate, une suite exacte de cohomologie, qu'on peut insérer dans le diagramme commutatif suivant, où les lignes et les colonnes sont exactes :

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & 0 & & 0 & & 0 & & \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\
0 & \rightarrow & A_k/\mu A_k & \rightarrow & A_k/\nu\mu A_k & \rightarrow & A_k/\nu A_k & \rightarrow & 0 \\
 & \nearrow & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
A_\nu \cap A_k & \rightarrow & H^1(k, A_\mu) & \rightarrow & H^1(k, A_{\nu\mu}) & \underset{\mu}{\rightarrow} & H^1(k, A_\nu) & \rightarrow & H^2(k, A_\mu) \\
\downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & \nearrow & \\
0 & \rightarrow & H^1(k, A)_\mu & \rightarrow & H^1(k, A)_{\nu\mu} & \rightarrow & H^1(k, A)_\nu & & \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\
 & & 0 & & 0 & & 0 & &
\end{array}
$$

Les propriétés de ce diagramme rendent évidente l'existence d'une fonction qui « mesure » en quoi un élément β de $H^1(k, A_{\nu\mu})$, tel que $\mu(\beta)$ soit dans l'image de $A_k/\nu A_k$, s'écarte de l'image de $A_k/\nu\mu\, A_k$. Une telle fonction, avec une définition assez compliquée, joue un rôle essentiel dans les travaux de Cassels sur la comparaison de la division par ν et par ν^2 sur une courbe de genre 1.

Ici, un élément β tel que $\mu(\beta)$ soit dans l'image de $A_k/\nu A_k$ donne 0 dans $H^1(k, A)_\nu$, donc induit un élément de $H^1(k, A)_{\nu\mu}$ qui appartient en réalité à $H^1(k, A)_\mu$, et qu'on note $\Sigma(\beta)$.

PROPOSITION 4. — *Σ est un homomorphisme dans $H^1(k, A)_\mu$ de la partie de $H^1(k, A)_{\mu\nu}$ dont l'image dans $H^1(k, A_\nu)$ est contenue dans l'image de $A_k/\nu A_k$; il est nul sur l'image de $A_k/\nu\mu A_k$.*

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) *Acta Math.*, 52, 1928, p. 281-315.

(2) J. CRELLE, 197, 1957, p. 49-67.

(3) J. CRELLE, 202, 1959, p. 52-99 et 203, 1960, p. 174-208.

(4) *Amer. J.*, 80, 1958, p. 659-684.

(5) *Math. Nachr.*, 1, 1948, p. 40-61.

(13, *place Philippe-Lebon, Lille, Nord.*)

ARITHMÉTIQUE. — *Fraction génératrice d'un système diophantien linéaire homothétique* (1). Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Le nombre N de solutions d'un tel système rationnel, de paramètre n, est le coefficient de t^n dans le développement d'une fraction rationnelle. On calcule N, même pour un système mixte, par une relation de récurrence immédiate.

Définition et notations. — i_n, p_n sont les nombres de points entiers du réseau associé R_n situés dans ou sur un polyèdre k-dimensionnel P. $i_n + p_n = j_n$ (i_1, j_1, p_1 s'écrivent i, j, p). P est supposé de genre topologique zéro. Si les dénominateurs des sommets de P sont $a, b, \ldots, m$, nous dirons que sa *caractéristique* est $(a, b, \ldots, m)$.

Théorème 1. — *Pour tout polygone entier*

$$p_{n+2} - 2p_{n+1} + p_n = 0, \qquad \frac{pt}{(1-t)^2} = p_1 t + \ldots + p_n t^n + \ldots,$$

$$i_{n+3} - 3i_{n+2} + 3i_{n+1} - i_n = 0, \qquad j_{n+3} - 3j_{n+2} + 3j_{n+1} - j_n = 0,$$

$$\frac{1 + (i-3)t + jt^2}{(1-t)^3} = 1 + i_1 t + \ldots + i_n t^n + \ldots,$$

$$\frac{1 + (j-3)t + it^2}{(1-t)^3} = 1 + j_1 t + \ldots + j_n t^n + \ldots,$$

On le déduit facilement de $p_n = nl$,

$$i_n = Sn^2 - \frac{l}{2}n + 1, \qquad j_n = Sn^2 + \frac{l}{2}n + 1 \quad [22].$$

Théorème 2. — *Pour tout polyèdre entier à trois dimensions*

$$p_{n+3} - 3p_{n+2} + 3p_{n+1} - p_n = 0, \qquad i_{n+4} - 4i_{n+3} + 6i_{n+2} - 4i_{n+1} + i_n = 0,$$

$$j_{n+4} - 4j_{n+3} + 6j_{n+2} - 4j_{n+1} + j_n = 0,$$

$$\frac{2 + (p-6)t + pt^2}{(1-t)^3} = 2 + p_1 t + \ldots + p_n t^n + \ldots,$$

$$\frac{-1 + (i-4)t + (j_2 - 4j)t^2 + jt^3}{(1-t)^3} = -1 + i_1 t + \ldots + i_n t^n + \ldots,$$

$$\frac{1 + (j-4)t + (i_2 - 4i)t^2 + it^3}{(1-t)^4} = 1 + j_1 t + \ldots + j_n t^n + \ldots.$$

Déduit sans difficulté de $p_n = n^2(p-2) + 2$,

$$i_n = Vn^3 - \frac{S}{2}n^2 + \Delta n - 1, \qquad j_n = Vn^3 + \frac{S}{2}n^2 + \Delta n + 1 \quad [22].$$

Théorème 3 (conjecture si $K > 3$). — *Pour tout polyèdre entier k-dimensionnel*

$$(p-1)^{(k)} = 0, \qquad (i-1)^{(k+1)} = 0, \qquad (j-1)^{(k+1)} = 0$$

(la puissance symbolique signifiant qu'il faut remplacer i^α, j^α, p^α *par* $i_{n+\alpha}$, $j_{n+\alpha}$, $p_{n+\alpha}$*), et*

$$\frac{f(t)}{(1-t)^{k+1}}=(-1)^k+i_1t+\ldots+i_nt^n+\ldots,\qquad \frac{g(t)}{(1-t)^{k+1}}=1+j_1t+\ldots+j_nt^n+\ldots,$$

$$\frac{h(t)}{(1-t)^k}=\varepsilon+p_1t+\ldots+p_nt^n+\ldots,$$

où $\varepsilon=0$ *ou 2, suivant que k est pair ou impair, et où les polynomes des numérateurs ont pour terme de plus haut degré respectivement* jt^k, it^k *et* pt^{k-1}.

THÉORÈME 4 (conséquence de l'hypothèse H de [23]). — *Pour un simplexe rationnel à k dimensions, de caractéristique* $(a_1, a_2, \ldots, a_{k+1})$,

$$\frac{f(t)}{\Pi(1-t^{a_r})}=(-1)^k+i_1t+\ldots+i_nt^n+\ldots,\qquad \frac{g(t)}{\Pi(1-t^{a_r})}=1+j_1t+\ldots+j_nt^n+\ldots,$$

où les numérateurs $f(t)$, $g(t)$ *sont des polynomes de degré inférieur à celui du dénominateur. Il en résulte une formule de récurrence, la même pour* i_n *et* j_n.
Si $\Pi(1-t^{a_r})=1+\alpha_1t+\ldots+\alpha_st^s$, *elle s'écrit*

$$i_n+\alpha_1i_{n-1}+\ldots+\alpha_si_{n-s}=0.$$

Si le réseau a juste k dimensions, on simplifie $\Pi(1-t^{a_r})$ *de manière que tout facteur* $1-\alpha t$ *(α réel ou complexe), autre que* $1-t$, *y figure à la puissance k au plus.*

Les PRODUITS CARACTÉRISTIQUES $\pi(t)$ *et* $\varpi(t)$ *d'un polyèdre rationnel* P de k dimensions et de caractéristique $(a_1, a_2, \ldots, a_m)$. — $\varpi(t)$ est le produit $\pi_1(t)=(1-t^{a_1})(1-t^{a_2})\ldots(1-t^{a_m})$, simplifié de manière que tout facteur $1-\alpha t$ y figure à la puissance k au plus. Si le réseau R dans lequel P est plongé à plus de k dimensions, $\pi(t)$ est $\pi_1(t)$, simplifié de manière que tout facteur $1-\alpha t$ y figure à la puissance $k+1$ au plus. Si R et P ont mêmes dimensions, $\pi(t)$ est $\pi_1(t)$, simplifié de manière que $1-t$ y figure à la puissance $k+1$ et tout autre facteur $1-\alpha t$ à la puissance k au plus.

Du théorème 4, dont le théorème 3 est un cas particulier, on déduit :

THÉORÈME 5 (conjecture) [2]. — *Si* $\pi(t)$, $\varpi(t)$ *sont les produits caractéristiques d'un polyèdre rationnel* P,

$$\frac{f(t)}{\pi(t)}=\sum_0^\infty i_nt^n,\qquad \frac{g(t)}{\pi(t)}=\sum_0^\infty j_nt^n,\qquad \frac{h(t)}{\varpi(t)}=\sum_0^\infty p_nt^n \quad [3],$$

où le numérateur $f(t)$, $g(t)$ *ou* $h(t)$ *est un polynome de degré inférieur à celui du dénominateur correspondant. Il en résulte deux formules de récurrence, l'une pour* p_n, *l'autre valable à la fois pour* i_n *et* j_n. *Par convention* $j_0=1$, $i_0=(-1)^k$ *et donc* $p_0=0$ *ou 2, suivant que le nombre k des dimensions de* P *est pair ou impair.*

Ex. 1. — Points entiers intérieurs au quadrilatère concave

$$(0, 0)\,(n, 0)\left(\frac{n}{2}, \frac{n}{3}\right)(0, n).$$

Comme $\pi(t) = (1 - t)^2 (1 - t^6)$,

$$\underline{i_n - 2i_{n-1} + i_{n-2} - i_{n-6} + 2i_{n-7} - i_{n-8} = 0.}$$

Pour $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ on compte $i_n = 0, 0, 1, 3, 6, 9, 13$; donc

$$f(t) \equiv \pi(t)(1 + t^3 + 3t^4 + 6t^5 + 9t^6 + 13t^7 + \ldots).$$

D'où

$$\underline{f(t) = 1 - 2t + t^2 + t^3 + t^4 + t^5 - t^6 + 3t^7.}$$

Ex. 2. — Points entiers périphériques du tétraèdre

$$\left(\frac{5n}{4}, 0, 0\right)\left(n, \frac{3n}{2}, 0\right)\left(0, \frac{n}{2}, 0\right)\left(0, 0, \frac{n}{2}\right). \qquad \pi(t) = (1 - t^2)^2(1 - t^4).$$

Donc $\underline{p_n = 2p_{n-2} - 2p_{n-6} + p_{n-8}}$. Or pour n de 0 à 7, $p_n = 2, 1, 7, 8, 22, 23, 47, 43$.

THÉORÈME 6 (conjecture). — *Soit $\pi(t)$ le produit caractéristique du domaine primitif à k dimensions d'un système diophantien rationnel linéaire homothétique, de paramètre n. Le nombre N_n de ses solutions entières satisfait à*

$$\frac{f(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty N_n t^n,$$

où $f(t)$ est un polynome de degré inférieur à celui de $\pi(t)$. Il en résulte une formule de récurrence, la même pour les systèmes strict, large ou mixte correspondants

$$N_0 = 1 - a_0 + a_1 - a_2 + \ldots + (-1)^k a_{k-1} \quad (^4) \qquad (N_0 \text{ ne compte pas de solutions}),$$

où a_α est le nombre d'éléments périphériques à α dimensions, qui satisfont au moins une des inéquations strictes du système.

Ainsi *pour un domaine polygonal* $N_0 = 1 - s + c$ (c, s = nombres de côtés et de sommets portés par au moins une droite provenant d'une inéquation stricte).

Ex. 3 : $\quad 7X + 2Y + 6Z = 9n, \quad 3Z \leqq X + 2Y \leqq 3n, \quad X \leqq n.$

Domaine triangulaire (1, 2, 3); $\pi = (1 - t)(1 - t^2)(1 - t^3)$. Pour n de 0 à 5, $N = 1, 1, 2, 3, 4, 5$. D'où $\underline{f(t) = 1.}$

Ex. 4 (mixte) : $\quad 6X + 6Y + 3Z + T \leqq 3n, \quad X, Y, Z, T > 0.$

Domaine simplexe (1, 1, 1, 2, 2); $\pi = (1 - t)^3 (1 - t^2)^2$. Pour n de 0 à 6, $N = 0, 0, 0, 0, 0, 0, 3$. D'où $\underline{f(t) = 3t^6}$ et

$$N = \frac{1}{32}[n^4 - 10n^3 + 32n^2 + (6\varepsilon_2 - 38)n + 15(1 - \varepsilon_2)].$$

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) Suite des Notes [29], [23] et [22], *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3934 248, 1959, p. 1282 et 248, 1959, p. 1096.

(2) Contrôlé par 30 exemples en calculant i_s, i_{s+1} par récurrence et par décompte.

(3) Soient s, s' les degrés de $\pi(t)$, $\pi(t)$. Les coefficients de t^{s-1} dans $f(t)$, $g(t)$, de $t^{s'-1}$ dans $h(t)$ sont j, i, p, au signe près éventuellement. f, g, h sont liés par $[g(t) - f(t)]/\pi(t) = h(t)/\pi(t)$.

(4) Donc si le système est large, $N_0 = 1$; s'il est strict, $N_0 = (-1)^k$(on retrouve j_0, i_0 du théorème 5). La nullité du coefficient de t^s dans $f(t)$ donnerait aussi N_0.

ALGÈBRE. — *Sur les mesures engendrées par certaines classes de fonctions croissantes dans un σ-anneau pseudo-topologique.* Note (*) de M. **Michel Métivier**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Application de résultats contenus dans une Note précédente [1] à l'obtention de théorèmes incluant des théorèmes classiques de génération de mesures dans un espace topologique et dans un espace sans topologie.

1. Lemmes fondamentaux pour les applications. — Dans ce paragraphe 1, $\mathcal{E}$ désigne une partie de $\mathcal{R}$ stable pour $\vee$ et contenant $\emptyset$; λ est une fonction définie sur $\mathcal{E}$ croissante, nulle en $\emptyset$ et satisfaisant à (E 2) et (E 3).

Lemme 2. — *Si $\mathcal{E}$ est λ-riche et si $\mathcal{E} \subset \mathcal{F}$, λ est $\mathcal{E}$-régulière.*

Lemme 3. — *Soit $\mathcal{C} \subset \mathcal{F}$ tel que pour tout $(C_1, C_2) \in \mathcal{C} \times \mathcal{C}$ tel que $C_1 \wedge C_2 = \emptyset$, existe $(O_1, O_2) \in \mathcal{O} \times \mathcal{O}$ tel que $O_1 < C_1$, $O_2 > C_2$, $O_1 \wedge O_2 = \emptyset$. Supposons que $\mathcal{E}$ soit λ-riche et vérifie l'hypothèse de $(\mathcal{C}, \mathcal{O})$-densité (cf. th. 3). Alors si λ est $(\mathcal{C}, \mathcal{O})$-approximable, λ est $\mathcal{C}$-régulière.*

Lemme 4. — *Soit $\mathcal{H} \subset \mathcal{F}$. Si λ est finie et satisfait en outre à la condition suivante (de type Jordanien) : (J) Quels que soient $A \in \mathcal{E}$ et $\varepsilon > 0$, il existe $(F, O, G, E) \in \mathcal{F} \times \mathcal{O} \times \mathcal{O} \times \mathcal{E}$ tel que $O < A < F$, $F - O \times G < E$, $\lambda(E) < \varepsilon$ et $F - F \wedge G \in \mathcal{H}$, alors :*

a. λ est $(\mathcal{H}, \mathcal{O})$-approximable;

b. Si $\mathcal{E}$ est λ-riche, λ est $\mathcal{H}$-régulière.

Définition 7. — *Un ensemble $\mathcal{C}$ de somas sera appelé classe $\wedge$-compacte si toute famille dénombrable extraite de $\mathcal{C}$ et dont l'intersection est vide contient une sous-famille finie dont l'intersection est vide* [2].

Définition 8. — *Un soma A est dit $\vee$-compact pour la pseudo-topologie donnée sur $\mathcal{R}$ si tout recouvrement ouvert dénombrable de A contient un recouvrement fini.*

Lemme 5. — *Si $\mathcal{E}$ est λ-riche et si λ est $\mathcal{H}$-régulière la condition (Ω) est vérifiée dans chacun des cas suivants :*

5 *a. Les somas de $\mathcal{H}$ sont $\vee$-compacts* [3].

5 *b. $\mathcal{H}$ est stable pour $\wedge$, et les axiomes (r) et (δ) suivants sont vérifiés :*

(r) Quel que soit le recouvrement ouvert dénombrable $\mathcal{G}$ d'un $H \in \mathcal{H}$ il existe un recouvrement dénombrable et $\mathcal{G}$-fin de H par des ouverts $\{O_n\}$ vérifiant : $H - H \wedge O_n \in \mathcal{H}$.

(δ) Pour toute suite croissante $\{H_n\}$, $H_n \in \mathcal{H}$ la relation $\bigwedge_n H_n = \emptyset$ entraîne $\lim_n \lambda^*(H_n) = 0$.

5 *c. $\mathcal{H}$ est une classe $\wedge$-compacte, stable pour $\wedge$, et (r) est vrai.*

2. CAS D'UN ESPACE TOPOLOGIQUE. — Dans ce paragraphe 2, $\mathcal{R}$ est constitué par l'ensemble des parties d'un espace topologique T. La pseudo-topologie sur $\mathcal{R}$ est la topologie de T; $\mathcal{K}$ désigne l'ensemble des compacts et $\mathcal{Q}$ l'ensemble des quasi-compacts fermés.

LEMME 6. — *Soit* $\mathcal{C}$ *un ensemble de compacts* (*resp.* G_δ *compacts*) *dans* T, *possédant la propriété suivante : quel que soit le compact* (*resp. le* G_δ *compact*) $K \subset C \in \mathcal{C}$, *et quel que soit le voisinage ouvert* U *de* K, *il existe* $C' \in \mathcal{C}$ *tel que* $K \subset C' \subset C \cap U$. *Alors* $\mathcal{C}$ *est riche au sens de G. Choquet, pour la topologie de* T ([4]).

Ce lemme joint aux lemmes 2 et 5 *a* et aux théorèmes 1 et 2 donne :

THÉORÈME 6 ([5]). — *Soit* $\mathcal{C}$ *un ensemble de compacts dans* T *supposé de Hausdorff, stable pour* U *et satisfaisant aux hypothèses du lemme* 6. *Si* λ *est une fonction définie sur* $\mathcal{C}$, *croissante, simplement additive et simplement sous-additive la fonction* λ^* *est une fonction-mesure sur* $\mathcal{R}$, *dont la restriction au* σ*-anneau booléen des ensembles* λ*-mesurables est une mesure carathéodorienne* ($\mathcal{K}$, $\mathcal{O}$)*-adaptée.*

Les théorèmes 2 et 3 donnent en vertu des lemmes 3, 5 *a* et 6.

THÉORÈME 7 ([6]). — *Soit* $\mathcal{C}$ *un ensemble de compacts dans* T *supposé de Hausdorff, vérifiant les hypothèses du lemme* 6. *Soit* $\mathcal{E} \subset \mathcal{R}$, *stable pour* $\cup$, *contenant* $\emptyset$. *Si* λ *est une fonction définie sur* $\mathcal{E}$, *croissante, finie, simplement additive, simplement sous-additive,* ($\mathcal{C}$, $\mathcal{O}$)*-approximable,* λ *est prolongeable en une mesure carathéodorienne* ($\mathcal{K}$, $\mathcal{O}$)*-adaptée. Si* $\mathcal{E}$ *vérifie l'hypothèse de densité relativement à* ($\mathcal{K}$, $\mathcal{O}$), *le prolongement de* λ *en une mesure carathéodorienne* ($\mathcal{K}$, $\mathcal{O}$)*-adaptée est unique.*

Dans le cas où T n'est plus de Hausdorff, les théorèmes 2 et 3 permettent d'obtenir avec l'aide des lemmes 4 et 5 *a* ([7]) :

THÉORÈME 8. — *Soit un ensemble* $\mathcal{E}$ *de parties d'un espace topologique quelconque* T. *On suppose* $\mathcal{E}$ *stable pour* $\cup$, *et contenant* $\emptyset$. *On suppose en outre que quel que soit* $E \in \mathcal{E}$, *une base de la topologie du sous-espace* E *est contenue dans* $\mathcal{E}$. *Soit* $\mathcal{C} \subset \mathcal{Q}$; λ *est une fonction définie sur* $\mathcal{E}$, *finie, croissante, simplement additive, simplement sous-additive et vérifiant l'hypothèse* (J) *du lemme* 4 *relativement à* $\mathcal{C}$. *Alors* λ *se prolonge en une mesure carathéodorienne* ($\mathcal{Q}$, $\mathcal{O}$)*-adaptée dont la restriction au* σ*-anneau booléen* $\mathcal{S}(\mathcal{E})$ *engendré par* $\mathcal{E}$ *est l'unique prolongement de* λ *en une mesure sur* $\mathcal{S}(\mathcal{E})$. *Si* $\mathcal{E}$ *vérifie en outre l'hypothèse de* ($\mathcal{Q}$, $\mathcal{O}$)*-densité,* λ *se prolonge de façon unique en une mesure carathéodorienne* ($\mathcal{Q}$, $\mathcal{O}$)*-adaptée.*

3. UTILISATION D'UNE PSEUDO-TOPOLOGIE EXTRAITE D'UNE TOPOLOGIE. — Si de l'ensemble des ouverts (resp. des fermés) d'un espace topologique T on extrait un σ-treillis $\mathcal{O}$ (resp. δ-treillis $\mathcal{F}$) de telle sorte que ($\mathcal{O}$, $\mathcal{F}$) définisse une pseudo-topologie sur le σ-treillis booléen $\mathcal{R}$ des parties de T $\mathcal{O}$-bornées, ($\mathcal{O}$, $\mathcal{F}$) est dite pseudo-topologie extraite de la topologie de T. (Exemple : $\mathcal{O}$ et $\mathcal{F}$ ouverts et fermés de Baire dans un espace loca-

lement compact.) L'extraction de pseudo-topologies permet, grâce aux théorèmes 1 à 6 de multiplier les résultats de caractère particulier. L'exemple suivant peut en être donné : si $\mathcal{G}$ est un treillis d'ouverts relativement quasi compacts dans T, tel que $(O_1, O_2) \in \mathcal{G} \times \mathcal{G}$ entraîne $O_1 \cap \complement \overline{O}_2 \in \mathcal{G}$. $\mathcal{H}$ désignant l'ensemble des adhérences dans T des éléments de $\mathcal{G}$, $(\mathcal{G}_\sigma, \mathcal{H}_{\mathcal{G}\delta})$ est une pseudo-topologie sur l'ensemble des parties $\mathcal{G}_\sigma$-bornées de T. On obtient ainsi directement à partir des théorèmes 2 et 3 un résultat de M. Zamansky (8).

4. Cas d'un espace sans topologie. — Les lemmes 2 à 5 permettent d'obtenir directement à partir des théorèmes 2 et 5 des résultats faisant intervenir explicitement une pseudo-topologie, comme un théorème de O. Haupt et C. Pauc (9), ou des résultats faisant intervenir implicitement des pseudo-topologies par l'intermédiaire d'hypothèses d'approximation (10), (11).

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 491.

(2) *Cf.* la notion de classe compacte de E. Marczewski, *Fund. Math.*, 40, 1953, p. 113-124.

(3) *Cf.* th. 28.1 de G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1953-1954, p. 218.

(4) *Cf.* G. Choquet, *Theory of capacities*, p. 182.

(5) *Cf.* Halmos, *Measure Theory*, New-York, 1950, p. 234.

(6) *Cf.* N. Bourbaki, *Intégration*, Hermann, Paris, chap. III-IV, p. 165.

(7) Ce résultat contient un résultat de O. Haupt et C. Pauc, *Akad. d. Wiss. u. Literatur, Abh. d. math. naturw. Kl.*, 7, 1955, p. 187-218.

(8) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2882 et 3009.

(9) *J. Math. pures et appl.*, 38, 1959, p. 214-234.

(10) J. R. Choksi, *J. London Math. Soc.*, 33, 1958, p. 387-398.

(11) *Ibid.*, voir la définition d'un « S-content », p. 397.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains problèmes différentiels non linéaires.* Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Par une nouvelle majoration *a priori* [(2) ci-après], portant sur la dérivée par rapport au temps à valeurs dans des espaces de distributions — distributions dont l'ordre croît avec la dimension — on obtient un théorème d'existence de solutions faibles d'une certaine famille d'équations non linéaires.

1. Soient V et H deux espaces de Hilbert, sur R (1), $V \subset H$, avec

(I) l'injection de V dans H est compacte;

(f, g) (resp. $((u, v))$) désigne le produit scalaire dans H (resp. V); $|f| = (f, f)^{1/2}$, $\|u\| = ((u, u))^{1/2}$. Pour chaque $t \in [0, T]$, on donne $a(t; u, v)$ forme bilinéaire continue sur $V \times V$, avec

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} t \to a(t; u, v) \text{ est mesurable}, & |a(t; u, v)| \leqq M\|u\|.\|v\|, \quad u, v \in V, \\ a(t; v, v) \geqq \alpha \|v\|^2, & \alpha > 0, \quad v \in V. \end{cases}$$

Soit $\mathcal{V}$ un sous-espace (sans topologie) de V, $\mathcal{V}$ dense dans V, V dense dans H. Pour $t \in [0, T]$, $u, u_1 \in V$, $v \in \mathcal{V}$, on donne $b(t; u, v; u_1)$, la dépendance en u, v étant bilinéaire, celle en u_1 étant en général non linéaire. Soient $V^{1-\theta}H^{\theta}$ les espaces intermédiaires entre V et H (2). L'hypothèse essentielle est

$$\text{(III)} \quad \begin{cases} \text{on peut trouver sur } \mathcal{V} \text{ une norme pré-hilbertienne } |||v|||, \text{ avec } |||v||| \geqq c_1 \|v\|, \\ c_1 > 0, \text{ et un nombre } \theta \in]0, 1[, \text{ tels que } |b(t; u, v; u)| \leqq c_2 |||v|||.\|u\|^{\beta}_{1-\theta} |u|^{\gamma}, \\ u \in V, v \in \mathcal{V}, \text{ où } 2 \leqq \beta < \dfrac{2}{1-\theta}, \gamma \geqq 0. \end{cases}$$

Si W désigne le complété de $\mathcal{V}$ pour $|||v|||$, on a $\mathcal{V} \subset W \subset V \subset H$; on peut prolonger $b(t; u, v; u)$ pour $v \in W$; on suppose

$$\text{(IV)} \quad b(t; v, v; v) = 0 \quad \text{pour tout } v \in W \text{ (3)}.$$

Désignant par $L^p(0, T; X)$ [resp. $C(0, T; X)$], l'espace des (classes de) fonctions de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable sur $(0, T)$ (resp. continues sur $[0, T]$) à valeurs dans un espace de Banach X, on suppose enfin

$$\text{(V)} \quad \begin{cases} \text{si } u_m \to u \text{ dans } L^2(0, T; V) \cap L^\infty(0, T; H) \text{ faible, et dans } L^\beta(0, T; V^{1-\theta}H^\theta) \text{ fort, on} \\ \text{peut extraire une suite } u_{m_\nu} \text{ telle que} \\ \displaystyle\int_0^T b(t; u_{m_\nu}(t), \varphi(t); u_{m_\nu}(t))\, dt \to \int_0^T b(t; u(t), \varphi(t); u(t))\, dt \\ \text{pour } \varphi \text{ fixée dans } C(0, T; W). \end{cases}$$

Théorème. — *Moyennant* (I)...(V), *il existe* $u \in L^2(0, T; V) \cap L^\infty(0, T; H)$ *vérifiant*

$$(1) \quad \int_0^T \{a(t; u(t), \varphi(t)) - (u(t), \varphi'(t)) + b(t; u(t), \varphi(t); u(t))\}\, dt = \int_0^T (f(t), \varphi(t))\, dt + (u_0, \varphi(0))$$

pour toute fonction $\varphi \in L^2(o, T; V)$, *avec* $\varphi' = d\varphi/dt \in L^2(o, T; H)$, $\varphi(T) = o$, *et* $\varphi \in C(o, T; W)$.

En outre, toute solution de (1) *vérifie*

$$(2) \qquad \frac{du}{dt} \in L^{\inf(\chi, 2)}(o, T; W'), \qquad \chi = \frac{2}{\beta(1-\theta)},$$

où W′ est l'espace des formes linéaires continues sur W; $W \subset V \subset H \subset W'$ ([4]).

Plan de la démonstration :

1° On note que $L^2(o, T; V) \cap L^\infty(o, T; H) \subset L^{2/(1-\theta)}(o, T; V^{1-\theta} H^\theta)$ [ce qui, joint à (III), montre que (1) a un sens];

2° On introduit la base $\psi_1, \ldots, \psi_m, \ldots$ de W, orthonormée dans H par exemple, des fonctions propres : $((\psi_j, v))_W = \lambda_j (\psi_j, v)$, $v \in W$ [par (I) l'injection de W dans H est compacte];

3° On définit $u_m(t) = \sum_{i=1}^{m} g_{im}(t) \psi_i$, solution approchée du problème ([5]); par (II) et (IV), u_m demeure dans un borné de $L^2(o, T; V) \cap L^\infty(o, T; H)$;

4° Grâce à 3°, (III) et *au choix des* ψ_j, du_m/dt demeure dans un borné de $L^{\inf(\chi, 2)}(o, T; W')$;

5° On conclut avec 3°, 4°, un lemme de compacité et (V).

Corollaire. — *Si* $\chi \geq 2$, $du/dt \in L^{\inf(\chi, 2)}(o, T; W')$ *et par les résultats de* ([6]), *on en déduit que u* est *presque partout égale à une fonction continue de* [o, T] *dans* $V^{1/2}(W')^{1/2}$ ([7]).

2. *Exemples.* — 1° Équations de Navier-Stokes. Dans ce cas, avec les notations de ([8]) et $\mathcal{V}$ désignant l'espace des vecteurs $\varphi = \{\varphi_1, \ldots, \varphi_n\}$, φ_i indéfiniment différentiable à support compact dans un ouvert Ω de R^n, div $\varphi = o$, on obtient : $\beta = 2$; si l'on choisit $\theta = 1/2$, alors $\chi = 2$, et W est l'adhérence de $\mathcal{V}$ dans $(H^{n/2}(\Omega))^n$ ([9]).

Le théorème donne alors l'existence, *en dimension quelconque et pour un ouvert* Ω *quelconque* ([10]), *d'une solution des équations de Navier-Stokes, avec* $u \in L^2(o, T; V) \cap L^\infty(o, T; H)$ *et* $du/dt \in L^2(o, T; W')$ ([11]). Le corollaire est applicable. Dans le cas particulier de la dimension 2, cela redonne un résultat de ([12]).

2° Le théorème précédent s'applique à l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \Delta u + u^k \frac{\partial u}{\partial x_1} = f(x, t),$$

dans un ouvert Ω borné de R^n, avec la condition « $u = o$ au bord de Ω », *mais avec les restrictions suivantes :* en dimension ≤ 3, $k = 1, 2$; en dimension ≥ 4, nous n'avons pu dépasser $k = 1$; il serait intéressant de savoir si cette restriction est essentielle ou tient aux méthodes employées.

3° Le théorème précédent s'applique ([13]) à l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \Delta u + u^2 \frac{\partial u}{\partial x_1} + u^3 = f(x, t),$$

mêmes conditions aux limites qu'en 2°, *en dimension quelconque* ([14]).

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) Ou sur C; pour les applications, il est plus commode de considérer le cas réel.

(2) Si $V = D(\Lambda)$, domaine de Λ, Λ autoadjoint, $\geqq \beta > 0$ dans H, alors $V^{1-\theta}H^{\theta} = D(\Lambda^{1-\theta})$, avec la norme $\| u \|_{1-\theta} = | \Lambda^{1-\theta} u |$. Ces espaces ont la propriété d'interpolation : *cf.* LIONS, *Bull. Acad. R. P. R.*, 50, 1958, p. 419-432; N. ARONSZAJN, *Conférence Berkeley*, avril 1960; S. G. KREIN, *Doklady*, 130, 1960, p. 1162-1165.

(3) Cette hypothèse n'a pas le caractère essentiel de (III); on peut la remplacer, dans divers cas, par l'hypothèse que $b(t; v, v; v)$ n'est « pas trop grand ».

(4) En fait, au lieu de $\varphi \in C(0, T; W)$, on peut prendre $\varphi \in L^{\chi'}(0, T; W)$, $1/\chi + 1/\chi' = 1$.

(5) Méthode de Galerkine, Faedo, J. W. Green, Hopf, appliquée par de nombreux auteurs.

(6) LIONS, *Bull. Acad. R. P. R.* [*loc. cit.* en (2)].

(7) Lorsque $\chi < 2$, u est aussi continue à valeurs dans un espace un peu plus compliqué [*cf.* LIONS, *Sur les espaces d'interpolation; dualité* (*Mathematica Scand.*) (sous presse)].

(8) LIONS, *Bull. Soc. Math.*, 87, 1959, p. 245-273. On a remplacé H par l'adhérence de V dans H.

(9) Pour les $H^s(\Omega)$, s entier ou non, *cf.* ARONSZAJN et SMITH, *Bessel Potentials* (à paraître) et LIONS et MAGÉNES, *Ann. Inst. Fourier* (sous presse).

(10) Si Ω n'est pas borné, (I) n'a pas lieu mais, introduisant des fonctions poids convenables, cette difficulté peut être tournée.

(11) Ceci complète et précise un résultat de E. HOPF, *Math. Nachr.*, 4, 1951, p. 213-231. Même en dimension 3, les solutions obtenues sont plus fortes que celles de Leray.

(12) G. PRODI, *Rend. Sem. Mat. Padova*, 30, 1960, p. 1-15; LIONS, *ibid.*, p. 16-23.

(13) Avec de simples variantes.

(14) Alors que dans LIONS, *loc. cit.* en (8), on supposait $n \leqq 6$. La méthode présente, appliquée à l'exemple 2, p. 268, de cet article, est valable pour $n \leqq 7$; la méthode de cet article conduisait à la même restriction.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes ergodiques.* Note (*) de M. **André Régnier**, présentée par M. Maurice Fréchet.

R^+ sera l'ensemble des nombres réels ≥ 0, $\mathfrak{B}$ la σ-algèbre des ensembles mesurables de R^+, $E \ni x$ un ensemble quelconque, $(x \mid X)$ désignera la fonction caractéristique de l'ensemble $X \subset E$. Soit $T_s x (S \in R^+)$ un semi-groupe d'applications de E dans E.

1. Soit $\mathfrak{A}$ une σ-algèbre de parties de E vérifiant une des trois hypothèses suivantes :

1° Pour chaque $X \in \mathfrak{A}$, $(T_s x \mid X)$ est $\mathfrak{A} \times \mathfrak{B}$-mesurable.

2° $\mathfrak{A}$ est invariante et possède un système de générateurs $\{Y\}$ tels que, pour chaque x, $(T_s x \mid Y)$ a un ensemble de discontinuités de mesure nulle au sens de Lebesgue.

3° E est topologique; pour chaque x, $T_s x$ est continue en s, $\mathfrak{A}$ est constituée de boréliens, engendrée par les ouverts qu'elle contient et invariante.

Soit $\mu(X)$ une mesure positive totalement finie définie sur $\mathfrak{A}$.

Pour que, pour chaque $X \in \mathfrak{A}$, $(1/t) \int_0^t (T_s x \mid X)\, ds$ converge μ-presque partout lorsque $t \to \infty$ il faut et il suffit qu'on puisse trouver une suite $t_i \to \infty$ et des fonctions numériques (indépendantes de X) $f_i(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_{p_i})$ des variables numériques $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n, \ldots$ qui soient continues par rapport à l'ensemble de leurs arguments et telles que

$$\lim_{i \to \infty} \frac{1}{t_i} \int_0^{t_i} \mu(T_s^{-1} X)\, ds = \lim_{i \to \infty} f_i \left[\frac{1}{t_i} \int_0^{t_1} \mu(T_s^{-1} X)\, ds, \ldots, \frac{1}{t_{p_i}} \int_0^{t_{p_i}} \mu(T_c^{-1} X)\, ds \right].$$

2. Supposons E topologique compact et, pour chaque s, $T_s x$ continue. Soit $f(x)$ fonction numérique continue sur E et telle que, pour chaque x, $f(T_s x)$ est $\mathfrak{B}$-mesurable.

Pour que $\lim\limits_{t \to \infty} (1/t) \int_0^t f(T_s x)\, ds$ existe pour tout x il faut et il suffit que $\underline{\lim}\limits_{t \to \infty} (1/t) \int_0^t f(T_s x)\, ds$ et $\overline{\lim}\limits_{t \to \infty} (1/t) \int_0^t f(T_s x)\, ds$ soient semi-continues inférieurement et supérieurement respectivement.

On sait par ailleurs que cette convergence est forcément uniforme.

3. Soit E espace de Banach et T_s semi-groupe faiblement intégrable de contractions, soit $S_t x = (1/t) \int_0^t T_s x\, ds$. On dit que x est ergodique si $S_t x$ converge fortement lorsque $t \to \infty$. Pour fixé V_x sera la variété linéaire fermée engendrée par les $T_s x$. N sera l'ensemble des x tels que $\lim\limits_{t \to \infty} S_t = 0$, c'est une variété linéaire fermée.

Pour chaque x, $\| S_t x \|$ converge vers la distance de x à $N \cap V_x$. Si x est ergodique, $x - \lim_{t \to \infty} S_t x$ réalise une meilleure approximation de x par un élément de $N \cap V_x$, au sens de la norme. Réciproquement si une telle meilleure approximation existe et est unique, x est ergodique et cette approximation est $x - \lim_{t \to \infty} S_t x$.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctionnelles analytiques portables par un tube de* C^n. Note (*) de M. **André Martineau**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On montre, entre autre, que, pour qu'une fonctionnelle analytique admette un support réel, il suffit que toutes ses projections réelles admettent un support réel.

1. Notations et définitions. — Cette Note est une suite d'une Note précédente [1] développée en [3], exposés 19-20. Nous adoptons les notations de l'exposé 19 (*loc. cit.*). Si E_R est un espace vectoriel réel de dimension finie, E_C son complexifié, et K une partie de $E_R \subset E_C$, nous désignerons par tube de base K, soit T_K, l'ensemble $K + iE_R$. Un tube imaginaire est un ensemble iT_K.

2. Soit K la boule unité associée à une norme ρ de E_R et $K^\star$ la boule duale, associée à $\rho^\star$, dans E_R^* l'espace dual de E_R. Si la fonctionnelle ψ est portable par $T_{\overset{\circ}{K}}$ alors on a évidemment $|\mathcal{F}\psi(u)| \leq K \exp[\lambda\rho^\star(u)]$, pour $u \in E_R^*$, où $\lambda < 1$.

Théorème 1. — *ψ est portable par $T_{\overset{\circ}{K}}$ si et seulement s'il existe $\lambda < 1$ tel que* $|\mathcal{F}\psi(u)| \leq K \exp[\lambda\rho^\star(u)]$.

On pose

$$\lambda(u) = \overline{\lim_{r \to \infty}}\, r^{-1} \log|\mathcal{F}\psi(r.u)| \qquad \text{pour} \quad u \in E_R^*.$$

Théorème 2. — *Si* $\lambda = \sup\limits_{\rho^\star(u) \leq 1} \lambda(u)$, *alors pour tout* ε, *il existe un* $K(\varepsilon)$ *tel que*

$$|\mathcal{F}\psi(u)| \leq K(\varepsilon) \exp[(\lambda + \varepsilon)\rho^\star(u)].$$

La fonction $\lambda(u)$ a la structure suivante : *presque partout*

$$\overline{\lim_{V \ni u}} \sup_{v \in V} \lambda(v) = \lambda(u),$$

$\overline{\lim}$ *étant pris suivant le filtre des voisinages* V *de u, sur la sphère unité* $\rho^\star(u) = 1$.

Corollaire 1. — *Soit ψ une fonctionnelle analytique. Si toutes ses projections sur les droites complexes engendrées par des vecteurs réels sont des fonctionnelles analytiques à support réel, alors ψ est une fonctionnelle analytique à support réel.* 2. *Pour presque toutes les directions l'enveloppe convexe du support de la projection de ψ est égale à la projection de l'enveloppe convexe du support réel de ψ.*

3. Esquisse des démonstrations. — Comme dans [1] on se ramène au cas d'un pavé.

Démonstration du théorème 1. — Il faut montrer la

Proposition 1. — *Soit* $F(z_1, \ldots, z_n)$ *une fonction de n variables complexes, entière de type exponentiel. Si* $F(x_1, \ldots, x_n) \leq K \exp\left(\sum_{j=1}^{n} A_j |x_j|\right)$, *alors*

pour tout ε, *il existe* $C(\varepsilon)$ *et* $K(\varepsilon)$ *tels que*

$$|F(z_1, \ldots, z_n)| \leq K(\varepsilon) \exp\left[\sum_{j=1}^{n} ((A_j+\varepsilon)|x_j| + C(\varepsilon)|y_j|)\right].$$

Pour démontrer cette proposition, on utilise les lemmes.

LEMME 1. — *Si :*

$$(\alpha)\quad |F(z_1, \ldots, z_k, x_{k+1}, \ldots, x_n) \leq K \exp\left[\sum_{j=1}^{k} (A_j|x_j| + B_j|y_j|) + \sum_{h=k+1}^{n} C_h(\varepsilon)|x_h|\right],$$

alors, pour tout ε, *il existe une constante* $C_k(\varepsilon)$ *telle que*

$$(\beta)\quad F(z_1, \ldots, z_n) \leq K(\varepsilon) \exp\left[\sum_{j=1}^{k} ((A_j+\varepsilon)|x_j| + B_j|y_j|) + \sum_{h=k+1}^{n} C_h(\varepsilon)|z_h|\right].$$

LEMME 2. — *Soit* $F(z_1, \ldots, z_n)$ *une fonction de type exponentiel dans* $Q = \{z \mid x_j \geq 0, y_j \geq 0, j = 1, 2, \ldots, n\}$. *Si* $|F(z_1, \ldots, z_n)| \leq M$ *sur la frontière distinguée de* Q, *alors* $|F(z_1, \ldots, z_n)| \leq M$ *dans* Q.

On opère alors par récurrence. On suppose qu'on a démontré (α) pour tout système de $k-1$ variables $z_{j_1}, \ldots, z_{j_{k-1}}$; utilisant ($\beta$) et le lemme 2 on en déduit (α) pour tout système de k variables.

Démonstration du théorème 2. — Soit I un produit de n arcs de Jordan finis et $p_h(t)$ une suite de polynomes de n variables, d° $p_h \leq h$ telle que $\sup_{t\in I} \overline{\lim}_{n} h\,|p_h(t)|^{1/h} < +\infty$, puis

$$f(t, r) = \sum_{n=0}^{\infty} r^n p_n(t).$$

On pose $M(r) = \sup_{t\in I} |f(t, r)|$ et il suffit de montrer

$$(X)\qquad \sup_{t}\left[\overline{\lim}_{r\to\infty} r^{-1}\log|f(t, r)|\right] = \overline{\lim}\, r^{-1}\log M(r).$$

On peut supposer sans changer la généralité du problème que $\overline{\lim}_{r\to+\infty} r^{-1}\log M(r) \geq 2\eta \geq 0$, ensuite on écrit $f(t, r)$ sous la forme

$$f(t, r) = \sum_{h=0}^{k[r]} p_h(t)\,r^h + \sum_{h=k[r]}^{\infty} p_h(t)\,r^h = Q_{k[r]}(t) + R_{k[r]}(t),$$

où k est un entier convenable. Alors pour montrer (X) il faut vérifier que, posant $\mu_n = \sup_{t\in I} |Q_n(t)|$ on a

$$\overline{\lim}\,\frac{k}{n}\log\mu_n = \sup_{t\in I}\overline{\lim}_{n\to\infty}\frac{k}{n}\log|Q_n(t)| \quad [cf.\ (^3)].$$

On ramène aussi la seconde partie à l'étude de $\overline{\lim}\,(k/n)\log|Q_n|$. On passe du théorème 2 au corollaire 1 (resp. au corollaire 2) en utilisant le théorème 3 [resp. le corollaire 2 du théorème 2 de ([3]), exposé 19].

Notons que l'analogue du corollaire 1 pour un tube fermé d'intérieur non vide et différent de E_C est faux dès que $n \geq 2$.

4. APPLICATIONS. — Soit $f(z)$ une fonction entière d'une variable de type exponentiel. On dit que f appartient à la classe $\mathcal{F}\Delta$ si quelle que soit g entière de type exponentiel,

$$\overline{\lim_{r \to +\infty}} r^{-1} \log |g(\pm ir)| = \overline{\lim_{r \to +\infty}} r^{-1} \log |f.g(\pm ir)|.$$

Si F est une fonction entière de plusieurs variables complexes, on dit que $F \in \mathcal{F}\Delta$ si pour tout vecteur réel $u \neq F(\zeta.u) \in \mathcal{F}\Delta$. Une fonctionnelle analytique ψ est de la classe Δ si $\mathcal{F}\psi \in \mathcal{F}\Delta$.

On a les propriétés :

a. si $\psi_1 \in \Delta$, $\psi_2 \in \Delta$ alors $\psi_1 \star \psi_2 \in \Delta$;

b. si $\psi_1 \in \Delta$, $\psi_1 \star \psi_3 \in \Delta$ alors $\psi_3 \in \Delta$;

c. si ψ est un opérateur différentiel d'ordre infini (¹) alors $\psi \in \Delta$;

d. si ψ est telle que pour tout $u \in E_R^*$,

$$\int_0^{+\infty} \frac{\log |\mathcal{F}\psi(iru)\,\mathcal{F}\psi(-iru)|\,dr}{1+r} < +\infty,$$

en particulier si ψ est une distribution à support compact de M. Laurent Schwartz, alors $\psi \in \Delta$.

THÉORÈME 3. — *Soit* T *un tube imaginaire convexe ouvert, et* ψ *une fonctionnelle analytique de la classe* Δ, *alors pour toute fonction holomorphe* f *dans* T, *il existe* g *holomorphe dans* T *telle que* $\psi \star g = f$.

Une méthode due à M. Malgrange (²) appliquée au moyen du théorème 2 montre que, si ψ est une fonctionnelle analytique à support réel, dans H (T), toute solution de l'équation $\psi \star f = 0$ est limite des solutions exponentielles polynomes.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(¹) A. MARTINEAU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2666.

(²) Séminaire P. Lelong, 2ᵉ année, 1958-1959, exposé nº 15.

(³) Séminaire L. Schwartz, 4ᵉ année, 1959-1960, exposés nºˢ 19 et 20.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Évaluation de la plus courte distance d'une matrice carrée au lieu des matrices singulières. Application à l'inversion d'une matrice. II. Distances non euclidiennes.* Note (*) de M. **Jean-Louis Rigal**, présentée par M. Joseph Pérès.

A toute matrice régulière A et à toute norme $\|X\|_p$ $(1 < p < \infty)$ ou $\|X\|_P$ de l'espace E_N des matrices carrées (n, n), on peut faire correspondre les longueurs

$$\delta_p(A) = \|A^{-1}\|_q^{-1}, \qquad \delta_P = \|A^{-1}\|_{P^{-1}}^{-1},$$

évaluation de la plus courte distance de A au lieu des matrices singulières, et

$$C_p(A) = \varepsilon\|A^{-1}\|_q, \qquad C_P = \varepsilon\|A^{-1}\|_{P^{-1}}.$$

Notamment $C < 1$ est la condition nécessaire et suffisante pour que les matrices $\|A - a\| < \varepsilon$ soient régulières (inversion de A significative).

Cette Note fait suite à une Note précédente, du même auteur, dont elle reprend les notations ([1]). Soit

(24) $$\|X\|_p^p = \sum_J |x_J|^p \quad (1 < p < \infty;\ p^{-1} + q^{-1} = 1) \qquad (J = 1, \ldots, N = n^2),$$

(25) $$\begin{cases} \|X\|_P^2 = \sum_J \sum_{J'} x_J P_{JJ'} x_{J'} \\ [\text{P, matrice carrée (N, N) définie, positive, symétrique, donnée : } P = {}_T\Pi.\Pi], \end{cases}$$

deux types de normes de l'espace E_N des matrices carrées.

Nous avons étudié, dans la Note citée, le cas de la norme euclidienne

(26) $$\|X\| = \|X\|_I = \|X\|_2 = \sum_J x_J^2$$

et nous avons vu le rôle essentiel que jouent les quantités δ_I et C_I.

Nous nous proposons de généraliser ces résultats.

4. *Cas des normes* $\|X\|_p$. — Posons

(27) $$\delta_p = \min\|A - a\|_p \qquad (p \neq 1, p \neq \infty) \qquad (a \text{ singulière})$$

(28) $$pk^{p-1} = \text{multiplicateur de Lagrange},$$

(29) $$s_J = \operatorname{sgn} m_J(a) = \operatorname{sgn} M_J$$

et supposons, par exemple, pour simplifier les notations, sans rien changer au résultat :

(30) $$\text{dét}\, A > 0 \qquad (\text{ce qui entraîne } k > 0).$$

Le système donnant le minimum δ_p s'écrit facilement

(31) $$a_J = A_J - s_J \left| m_J^{\frac{1}{p-1}} \right| k,$$

(32) $$\sum a_J . m_J \equiv n\, \text{dét}(a) = 0,$$

que nous remplaçons, au premier ordre, par

(33) $$a_J = A_J - s_J \left| M_J^{\frac{1}{p-1}} \right| k,$$

(34) $$m_J = m_{ij} = M_{ij} - k \sum_{\alpha \neq i} \sum_{\beta \neq j} M_{i\alpha, j\beta} s_{\alpha\beta} \left| M_{\alpha\beta}^{\frac{1}{p-1}} \right|,$$

(35) $$n \,\text{dét} A = k \sum \sum \sum \sum a_{ij} M_{i\alpha, j\beta} s_{\alpha\beta} \left| M_{\alpha\beta}^{\frac{1}{p-1}} \right| + \sum \sum | M_{ij}^q | = kn \| A^{-1} \,\text{dét}(A) \|_q^q,$$

(36) $$k = \frac{(\text{dét} A)^{1-q}}{\| A^{-1} \|_q^q}, \qquad \delta_p = \frac{1}{\| A^{-1} \|_q}.$$

A la norme δ_p de l'espace des voisinages de $A \in E_N$ correspondent δ_p et le nombre de signification

(37) $$C_p = \varepsilon \delta_p^{-1} = \varepsilon \| A^{-1} \|_q.$$

4. Les cas $p = 1$ et $p = \infty$ conduisent, évidemment au même résultat.

5. *Cas des normes quadratiques.* — Le calcul du minimum δ_P de d_P s'obtient en résolvant le système.

(38) $$P(a - A) + km = 0 \qquad (\text{N équations aux N inconnues } a_J)$$

(39) $${}_T m . a \equiv n \,\text{dét}(a) = 0 \qquad (\text{« équation en } k \text{ »}),$$

(40) $$\delta_P^2 = k^2 ({}_T m . m).$$

Π étant singulière, le changement de variable :

(41) $$a' = \Pi a,$$

(42) $$m = {}_T \Pi m'$$

traduisant la covariance et la contravariance des matrices a et m, conduit au système (invariance du produit scalaire) :

(43) $$(a' - A') + km' = 0,$$

(44) $${}_T m' . a' = 0,$$

dont la solution approchée est fournie par

(45) $$\delta_P^{-2} \sim {}_T A^{-1} . A'^{-1} = \| A'^{-1} \|_I^2 = {}_T A^{-1} . P^{-1} . A^{-1} = \| A^{-1} \|_{P^{-1}}^2,$$

ce qui introduit le nombre de signification

(46) $$C_P = \varepsilon \| A^{-1} \|_{P^{-1}}.$$

5. Autre application de C_p : supposons les N coefficients a_J d'une matrice distribués normalement (autour des valeurs A_J) selon la loi de Laplace-Gauss :

(47) $$\text{Prob}(a_J = \alpha_J) = K_N \exp - \frac{1}{2} \| A - \alpha \|_P$$

et soit :

$L(A)$ le lieu : sgn dét (α) = sgn dét (A),

$L_\delta(A)$ le lieu : $\| A - \alpha \|_P < \delta_P(A)$;

(48) $L(A) \supset L_\delta(A) \Rightarrow \text{Prob}[\alpha \in L(A)] > \text{Prob}[\alpha \in L_\delta(A)]$

$$= K_n \int \cdots \int_{\| \ \| < \delta} \exp - \frac{\| A - \alpha \|^2}{2} dV(\alpha) = 1 - \text{Prob}(\chi_N^2 > \delta^2) = 1 - F_N(\delta),$$

F_N queue de distribution de la variable χ^2 à $(N = n^2)$ dimensions :

$$\boxed{\text{Prob}(\alpha \text{ régulière}) > 1 - F_N(\delta).}$$

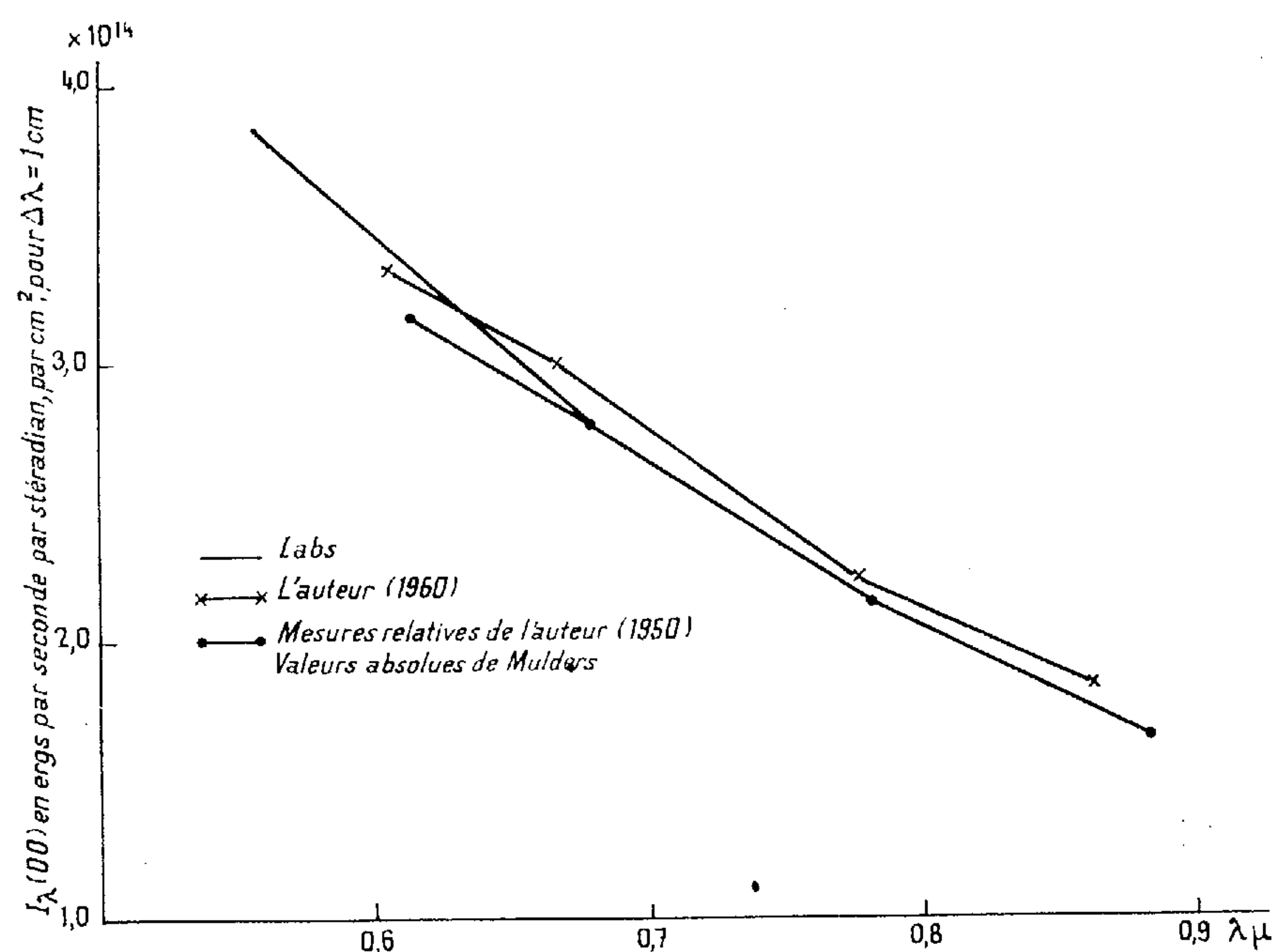
(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) J. L. Rigal, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 506.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la mesure absolue de l'énergie monochromatique émise par le centre du disque solaire entre* 6 000 *et* 8 600 Å. Note (*) de M. **Roger Peyturaux**, présentée par M. André Danjon.

Les premiers résultats des observations de l'auteur sur la mesure absolue de l'énergie monochromatique émise par le centre du disque solaire semblent indiquer que les valeurs admises pour le proche infrarouge seraient trop faibles d'environ 5 %.

Introduction. — L'énergie monochromatique émise par le centre du disque solaire est encore mal connue. Sa valeur absolue n'est connue qu'à partir de recoupements entre les mesures d'Abbot avec d'importantes corrections. Il était donc nécessaire d'effectuer des mesures absolues par une méthode aussi directe que possible, c'est-à-dire par comparaison λ par λ à un corps noir ou à une source étalonnée par rapport à un corps noir.



Méthode suivie par l'auteur. — Nous avons décidé d'entreprendre un programme de mesures en comparant directement l'énergie reçue du centre du disque solaire à celle qui est reçue d'un corps noir.

Le corps noir que nous avons réalisé spécialement se compose essentiellement d'un tube de tantale chauffé sous vide à 2 600° K. Il est muni de diaphragmes et d'écrans convenables et la visée se fait suivant l'axe longitudinal. Un sidérostat polaire envoie tout à tour sur la fente d'un monochromateur l'image du Soleil et celle du corps noir. Les énergies sont reçues sur une cellule au PbS pour le proche infrarouge et sur un

petit multiplicateur d'électrons pour le visible et l'ultraviolet. L'énergie solaire est affaiblie par des filtres étalonnés pour être comparable à l'énergie du corps noir. Enfin, l'absorption atmosphérique est obtenue à l'aide d'un appareil auxiliaire qui enregistre l'énergie monochromatique émise par un diamètre du Soleil au cours de la journée. On peut ainsi mesurer en valeur absolue deux λ par jour. Tout ce matériel est installé dans un laboratoire spécialement construit à Montlouis (P-O.) à 1600 m d'altitude.

Premiers résultats. — Au cours de l'été 1960, les premières mesures ont été faites. Nous avons mesuré quatre longueurs d'onde afin d'essayer le matériel et la méthode.

Les résultats sont représentés sur la figure. On voit que l'élément de courbe se raccorde à peu près avec la courbe obtenue par Labs [1] dans le spectre visible. En outre, les résultats sont proportionnels à ceux que nous avons obtenus en 1950. Il s'agissait alors de mesures relatives. La valeur absolue était obtenue en raccordant notre courbe avec celle qui avait été déduite par Mulders des anciennes mesures d'Abbot.

Par conséquent, le résultat provisoire de nos mesures est le suivant. La valeur admise jusqu'à présent pour l'énergie monochromatique du Soleil dans la région spectrale étudiée est trop faible d'environ 5 %, par conséquent la courbe relative obtenue par nous en 1950 [2] et confirmée par A. K. Pierce en 1953 [3] pourrait provisoirement être établie en valeurs absolues à l'aide de nos dernières mesures.

Au cours des prochaines campagnes, nous mesurerons le plus grand nombre de longueurs d'onde possible dans le visible et le proche infrarouge.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
(1) *Z. Astrophysik,* 44, 1957, p. 37-55.
(2) *Ann. Astroph.,* 15, 1952, p. 302.
(3) *Ap. J.,* 119, 1954, p. 312.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les premiers états excités des noyaux sphériques pair-pair.* Note (*) de MM. **Robert Arvieu** et **Marcel Vénéroni**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par analogie avec la superconductivité nous avons proposé dans deux Notes précédentes ([1]) (désignées par I et II) une généralisation de la méthode de Sawada qui permet d'obtenir explicitement certains états excités, en particulier les états collectifs des noyaux sphériques, à partir de l'interaction résiduelle entre les nucléons et de la structure du potentiel moyen. Les corrélations de paires, hormis peut-être le cas des noyaux à couches complètes, jouent dans cette méthode un rôle fondamental (nécessité d'une lacune dans le spectre des excitations individuelles). Nous avons dans I écrit l'hamiltonien après la transformation canonique de Bogoliubov dans le cas d'une interaction de Wigner et obtenu dans II les états excités en tenant compte de la partie la plus importante de l'interaction supposée à longue portée) entre les quasi-particules. En fait la méthode s'applique quelle que soit la forme de l'interaction et récemment M. Baranger ([2]) a donné le système d'équations couplées correspondant au cas le plus général ([3]). Nous nous intéresserons plus particulièrement dans cette Note à un type d'interaction effective souvent utilisée qui conduit à une forme plus simple de l'hamiltonien et des équations couplées. Nous nous bornerons encore à l'étude d'un système de particules de même nature, c'est-à-dire des noyaux avec une couche complète. L'introduction du spin isotopique obligerait à coupler dans la transformation canonique des états de n différents. La convention de phase pour les harmoniques sphériques est celle de Condon et Shortley; les légères modifications par rapport à I et II indiquées ci-dessous permettent de rapprocher nos notations de celles de Baranger.

Les propriétés d'invariance de l'interaction la plus générale W permettent d'écrire :

$$\begin{aligned}\langle 1\, m_1\, 2\, m_2 \,|\, \mathrm{W} \,|\, 3\, m_3\, 4\, m_4 \rangle &= \sum_{r} \mathrm{H}_r(4123) \sum_{q} (-1^{j_4+m_4} \langle j_4 j_1 - m_4 m_1 \,|\, rq \rangle (-1)^{j_2+m_2} \langle j_2 j_3 - m_2 m_3 \,|\, rq \rangle \\ &= \sum_{r'} \mathrm{K}_{r'}(3124) \sum_{q'} (-1)^{j_3+m_3} \langle j_3 j_1 - m_3 m_1 \,|\, r' q' \rangle (-1)^{j_2+m_2} \langle j_2 j_4 - m_2 m_4 \,|\, r' q' \rangle \\ &= \sum_{r''} \mathrm{G}_{r''}(2134) \sum_{q''} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 \,|\, r'' q'' \rangle \langle j_3 j_4 m_3 m_4 \,|\, r'' q'' \rangle,\end{aligned}$$

$$\mathrm{H}_r(1234) = \mathrm{H}_r(3412) = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j_4} \mathrm{H}_r(2143);$$

H_r, K_r et G_r sont réels et possèdent les mêmes propriétés de symétrie.

$$\mathrm{G}_{r'}(1234) = (-1)^{j_1+j_2+r'} \sum_{r} (2r+1)\, \mathrm{W}(j_1 j_2 j_3 j_4;\; r' r)\, \mathrm{H}_r(1342);$$

f_r employé dans I et II était tel que

$$(2r+1)\mathrm{H}_r(4123) \equiv (-1)^{j_4-j_1} f_r(1234).$$

Choisissons maintenant W de la forme

$$\mathrm{W}(i,j) = \sum_\alpha c_\alpha \mathrm{W}^\alpha(i,j) = a\,\mathrm{V}^a(r_{ij}) + b\,\mathrm{V}^b(r_{ij})(\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j),$$

$$\mathrm{V}^\alpha(r_{ij}) = \sum_k v_k^\alpha(r_i, r_j) \sum_q (-1)^q \mathrm{C}_q^k(i)\,\mathrm{C}_{-q}^k(j).$$

On obtient alors, F_α^k étant l'intégrale de Slater :

$$\mathrm{H}_r^a(4123) = a(2r+1)^{-1} \langle l_4 s_4 j_4 \| \mathrm{C}^r \| l_1 s_1 j_1 \rangle \langle l_2 s_2 j_2 \| \mathrm{C}^r \| l_3 s_3 j_3 \rangle \mathrm{F}_a^r(1234),$$

$$\mathrm{H}_r^b(4123) = b(2r+1)^{-1} \sum_k \langle l_4 s_4 j_4 \| [\mathrm{C}^k \times \sigma^1]^r \| l_1 s_1 j_1 \rangle \langle l_2 s_2 j_2 \| [\mathrm{C}^k \times \sigma^1]^r \| l_3 s_3 j_3 \rangle \mathrm{F}_b^k(1234),$$

$$\langle l_4 s_4 j_4 \| \mathrm{C}^k \| l_1 s_1 j_1 \rangle = \left\langle j_1 k -\tfrac{1}{2}\, 0 \,\middle|\, j_4 -\tfrac{1}{2} \right\rangle \hat{j}_1 \quad \text{ou 0 suivant que } l_1+l_4+k \text{ est pair ou impair,}$$

$$\langle l_4 s_4 j_4 \| [\mathrm{C}^k \times \sigma^1]^r \| l_1 s_1 j_1 \rangle = \hat{j}_1 \hat{j}_4 \hat{r} \sqrt{6} \langle l_4 \| \mathrm{C}^k \| l_1 \rangle \begin{Bmatrix} l_1 & \frac{1}{2} & j_1 \\ k & 1 & r \\ l_4 & \frac{1}{2} & j_4 \end{Bmatrix}$$

$$\langle l_4 \| \mathrm{C}^k \| l_1 \rangle = (-1)^{l_1} \frac{\hat{l}_1 \hat{l}_4}{\hat{k}} \langle l_4 l_1 0 0 | k 0 \rangle, \qquad \mathrm{C}_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\, \mathrm{Y}_q^k,$$

$$\mathrm{H}_r^\alpha(1234) = (-1)^{j_1-j_2+r+t\alpha+l_1+l_2} \mathrm{H}_r^\alpha(2134),$$

$$\mathrm{K}_r^\alpha(1234) = (-1)^{t\alpha+l_1+l_3} \mathrm{G}_r^\alpha(1234),$$

$$\mathrm{G}_0(1122) = (j_1 j_2)^{-1} (-1)^{l_1+l_2} \sum_\alpha (-1)^{t\alpha} \sum_r (2r+1)\,\mathrm{H}_r^\alpha(1212),$$

$(-1)^{t^a} = +1$, $(-1)^{t^b} = -1$, ce qui traduit le comportement des opérateurs C^k et $[\mathrm{C}^k \times \sigma]^r$ par renversement du temps.

En portant l'expression obtenue pour $\mathrm{G}_0(1122)$ dans le système définissant (pour λ donné) les Δ_i,

$$\Delta_1 = \frac{1}{\hat{j}_1} \sum_2 u_2 v_2 \hat{j}_2\, \mathrm{G}_0(1122), \qquad u_2 v_2 = -\frac{1}{2} \frac{\Delta_2}{\sqrt{(\varepsilon_2-\lambda)^2+\Delta_2^2}},$$

pour une interaction séparable au sens de II, pour une force δ et pour toute interaction telle que $(-1)^{l_1+l_2}\mathrm{G}_0(1122) < 0$ on voit que les $(-1)^{l_i}\Delta_i$ et les u_i peuvent être tous choisis positifs. La condition $u_i v_i \Delta_i < 0$ entraîne alors $(-1)^{l_i} v_i > 0$. On peut supposer qu'il en est de même pour toute interaction « convenable ». Si en outre dans le cas particulier considéré $a < 0$ et $b > 0$ les Δ_i sont maximaux. Divisons encore la partie de l'hamiltonien

d'interaction ayant un nombre pair d'opérateurs de création en H_c (termes d'échange) et H_{qp} (termes directs) :

$$H_c = \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \sum_{1234} X^{\alpha}_{12} X^{\alpha}_{34} \sum_{r} H^{\alpha}_{r}(1234) \sum_{q} \{ 2 A^{12+}_{rq} A^{34}_{rq} + (-1)^{r+q+l\alpha+l_3+l_4} (A^{12+}_{rq} A^{34+}_{r-q} + \text{h. c.}) \},$$

$$H_{qp} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{1234} Y^{\alpha}_{13} Y^{\alpha}_{24} \sum_{r'} G^{\alpha}_{r'}(1234) \sum_{q'} A^{12+}_{r'q'} A^{34}_{r'q'},$$

$$X^{\alpha}_{12} = v_1 u_2 + (-1)^{l\alpha+l_1+l_2} u_1 v_2, \qquad Y^{\alpha}_{13} = u_1 u_3 - (-1)^{l\alpha+l_1+l_3} v_1 v_3.$$

Pour les termes *a* (force de Wigner) on retrouve les résultats de I car dans ce cas $(-1)^{l_1+l_2} = (-1)^{l_3+l_4} = (-1)^r$. Mais il n'apparaît plus possible, même pour une interaction à longue portée, de négliger H_{qp} car X^b et Y^b, compte tenu des signes des u et v, sont très différents de X^a et Y^a lorsque $u \simeq v$. La méthode de diagonalisation déjà employée dans II conduit pour $U + H_{11} + H_c + H_{qp}$ au système d'équations couplées aux valeurs propres ci-dessous. $|\psi_0\rangle$ et $|\psi_{\Lambda\mu}\rangle$ sont respectivement l'état fondamental et un état excité de moment angulaire λ.

$$r^{\pm}(12\Lambda) = (E_1 + E_2) r^{\mp}(12\Lambda) + \frac{1}{2} \sum_{34} I^{\mp}_{\lambda}(1234) r^{\mp}(34\Lambda),$$

$$r^{\pm}(12\Lambda) = \langle \psi_0 | A^{12}_{\lambda\mu} \pm (-1)^{\mu} A^{12+}_{\lambda-\mu} | \psi_{\Lambda\mu} \rangle, \qquad I^{\pm} = \sum_{\alpha} (T^{\pm}_{\alpha} + S_{\alpha}),$$

$$T^{\pm}_{\alpha}(1234\lambda) = [1 \pm (-1)^{l\alpha+l_1+l_2+\lambda}] X^{\alpha}_{12} X^{\alpha}_{34} H^{\alpha}_{\lambda}(1234),$$

$$S_{\alpha}(1234\lambda) = 2 Y^{\alpha}_{13} Y^{\alpha}_{24} G^{\alpha}_{\lambda}(1234), \qquad r^{\pm}(12\Lambda) = (-1)^{j_1-j_2+\lambda} r^{\pm}(21\Lambda).$$

Suivant la parité $\pi_{\Lambda} = (-1)^{l_1+l_2} = (-1)^{l_3+l_4}$ de $|\psi_{\Lambda\mu}\rangle$, $T^{\pm}_{\alpha}$ obéit aux règles de sélection :

$$\pi_{\Lambda} = (-1)^{\lambda}, \qquad T^{-}_{a} = 0, \qquad T^{+}_{b} = 0;$$

$$\pi_{\Lambda} = (-1)^{\lambda+1}, \qquad T^{-}_{a} = 0, \qquad T^{+}_{a} = 0, \qquad T^{-}_{b} = 0.$$

Dans le cas d'une force purement de Wigner et à longue portée, les $S_a(1234\lambda)$ sont petits et l'on ne peut obtenir d'états collectifs de parité $\pi_{\Lambda} = (-1)^{\lambda+1}$. Enfin dans le cas d'une interaction générale [3], $I^{\pm}_{\lambda}(1234)$ peut se mettre sous la forme

$$\begin{aligned} I^{\pm}_{\lambda}(1234) = {} & (u_1 v_2 \pm (-1)^{\lambda} v_1 u_2)(u_3 v_4 \pm (-1)^{\lambda} v_3 u_4)[J_{\lambda}(1234) \pm (-1)^{j_3-j_4} J_{\lambda}(1243)] \\ & + (u_1 u_2 \pm (-1)^{\lambda} v_1 v_2)(u_3 u_4 \pm (-1)^{\lambda} v_3 v_4)[G_{\lambda}(1234) + (-1)^{j_3-j_4+\lambda} G_{\lambda}(1243)] \end{aligned}$$

$$J_{\lambda}(1234) = H_{\lambda}(1234) - K_{\lambda}(1234),$$

$$I^{\pm}_{\lambda}(1234) = I^{\pm}_{\lambda}(3412) = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j_4} I^{\pm}_{\lambda}(2143) = (-1)^{j_1-j_2+\lambda} I^{\pm}_{\lambda}(2134).$$

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 992 et 2155.

(2) *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 957.

(3) Le facteur $(-1)^{\lambda}$ n'apparaît pas dans les équations (45) de Baranger car ses amplitudes sont différentes de nos $r^{\pm}$; en outre ses éléments de matrice sont antisymétrisés. Néanmoins il subsiste une inversion dans les signes $\pm$ qui figurent dans les coefficients des G_{λ}.

(Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE ATOMIQUE THÉORIQUE. — *Validité de la théorie du champ cristallin pour l'étude des ions des métaux de transition en solution aqueuse. Spectre d'absorption de l'ion vanadium bivalent.* Note (*) de Mme **Janine Michielsen-Effinger**, transmise par M. Francis Perrin.

Le spectre d'absorption de l'ion V^{++} en solution est attribué à la perturbation due aux molécules d'eau, assimilées à des dipôles et distribuées suivant une certaine symétrie. On montre que, seule, la symétrie octaédrique rend compte des faits expérimentaux.

Deux sortes d'explications ont été proposées pour l'interprétation des propriétés des ions complexes, en particulier ceux contenant des cations des métaux de transition. La première tentative d'approche, due à Pauling [1] et à Van Vleck [2], tient compte du caractère partiellement covalent de la liaison dans les complexes. La théorie du champ cristallin [3], [4] constitue la deuxième tentative d'approche. Applicable seulement aux ions complexes des métaux de transition, elle ne considère que l'effet de la perturbation, due au champ électrostatique, sur la variation d'énergie potentielle des électrons dans les états dégénérés du cation. Les interprétations que donne cette théorie pour les propriétés des ions complexes, notamment pour leurs spectres d'absorption et leur stabilité, sont loin d'être satisfaisantes [5]. Il est en effet évident que la stéréochimie des cations des métaux de transition dans leurs composés est contrôlée en partie par la covalence. Il semble cependant que les solutions aqueuses de ces mêmes cations satisfassent aux conditions idéales qui permettent de traiter le problème de l'influence des molécules d'eau sur le cation comme un effet de perturbation dû à un champ électrostatique [6]. Il existe, comme nous allons voir, un moyen relativement simple d'éprouver la validité de la théorie du champ cristallin dans ce cas.

Sur la base, d'une part, de la structure attribuée à l'eau liquide [7], [8] — octaédrique, selon les données expérimentales les plus récentes —, d'autre part, du type de coordination adopté habituellement par le vanadium dans ses complexes [9], [10], il paraît logique de supposer que cet ion est entouré en solution aqueuse par un édifice quasi octaédrique de 6 mol d'eau.

Or, la théorie du champ cristallin considère les molécules d'eau comme créant un champ dont la symétrie ne dépend que du nombre et de la disposition de ces molécules autour du cation métallique. Les différentes symétries de ce champ déterminent des scissions différentes des niveaux d'énergie dégénérés du cation. Ce sont précisément les transitions entre ces sous-niveaux qui peuvent seules rendre compte du spectre d'absorption du vanadium en solution dans la région du visible. Il est possible de calculer les fréquences d'absorption dans l'hypothèse de diverses symétries.

La comparaison de ces résultats aux spectres d'absorption expérimentaux permet de déterminer le type de symétrie que la théorie du champ cristallin propose pour la disposition autour du cation des molécules d'eau qui en sont le plus rapprochées.

Les positions respectives des niveaux d'énergie de l'ion vanadium bivalent gazeux (configuration $3\,d^3$) sont connues expérimentalement ([11]). L'état fondamental est le niveau ^4F. Les bandes les plus fortes en solution seront dues à des transitions électroniques entre les niveaux qui proviennent de sa scission et les sous-niveaux du terme ^4P de même multiplicité.

Adoptant successivement un modèle à symétrie tétraédrique, carrée plane, pyramidale à base carrée et octaédrique pour l'arrangement des molécules d'eau, nous avons traité leur effet sur le cation comme une perturbation de dipôles sur les trois électrons d du vanadium. Le moment dipolaire de l'eau et la distance cation-dipôle s'introduisent comme paramètres variables dans l'expression finale des énergies de perturbation.

La comparaison des résultats expérimentaux ([12]), ([13]) aux fréquences calculées pour les divers modèles de la solution, nous a permis de conclure à une disposition de 6 mol d'eau autour d'un cation, selon la symétrie d'un octaèdre légèrement allongé selon l'axe Z.

Les conclusions que les calculs nous permettent de tirer pour l'ion vanadium confirment entièrement l'hypothèse que nous avions émise au sujet de la stéréochimie de cet ion en solution aqueuse. Elles confirment en même temps la validité de l'application de la théorie du champ cristallin à l'étude du vanadium en solution aqueuse.

Des calculs sont actuellement en cours pour tous les ions bi- et trivalents des métaux de transition. Nous espérons pouvoir déterminer la symétrie exacte des molécules d'eau autour de tous ces ions et tirer des conclusions générales quant à leurs propriétés en solution aqueuse.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1367.
(2) J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 807.
(3) H. BETHE, *Ann. Physik*, 5 folge, 3, 1929, p. 133.
(4) J. H. VAN VLECK, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, Clarendon Press, 1932.
(5) R. J. P. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, G. B., 1956, p. 8-15.
(6) R. W. GURNEY, *Ionic processes in solution*, Mc Graw Hill, New York, 1953.
(7) J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 55.
(8) VAN PANTHALEON et C. L. VAN ECK, *Thesis*, Leiden, 1958.
(9) A. F. WELLS, *Quart. Rev.*, 8, 1954, p. 380.
(10) R. C. EVANS, *Chimie et structure cristalline*, Dunod, Paris, 1954.
(11) C. E. MOORE, *Atomic energy levels*, N. B. S., Circ. 467, 1949.
(12) S. KATO, *Sc. Papers I. P. C. R. Tokyo*, 13, 1930, p. 49.
(13) C. K. JORGENSEN, 10e *Conseil de Chimie Solvay*, Bruxelles, 1956.

(Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Paris.)

ÉCHANGES THERMIQUES. — *Une méthode de détermination de la population de centres générateurs de bulles sur une surface chauffante dans l'eau bouillante.* Note (*) de M. **Roger Séméria**, transmise par M. Louis Néel.

Le dénombrement des centres générateurs à partir des colonnes de bulles issues d'une surface est grandement facilité par l'utilisation de fils fins; on a pu ainsi compter sous pression des populations supérieures à dix centres par millimètre carré.

Dans l'étude fondamentale de l'ébullition, il est important de connaître l'évolution de la population de centres générateurs de bulles, ou germes, en fonction de la température de surchauffe à la paroi (ou du flux de chaleur la traversant), de la pression, de la nature de la surface et du liquide. Les expériences les plus récentes ([1]) ont permis de compter jusqu'à deux germes par millimètre carré à la pression atmosphérique, alors que les mesures antérieures ([2]), ([3]) ne dépassaient pas des densités de quelques germes par centimètre carré.

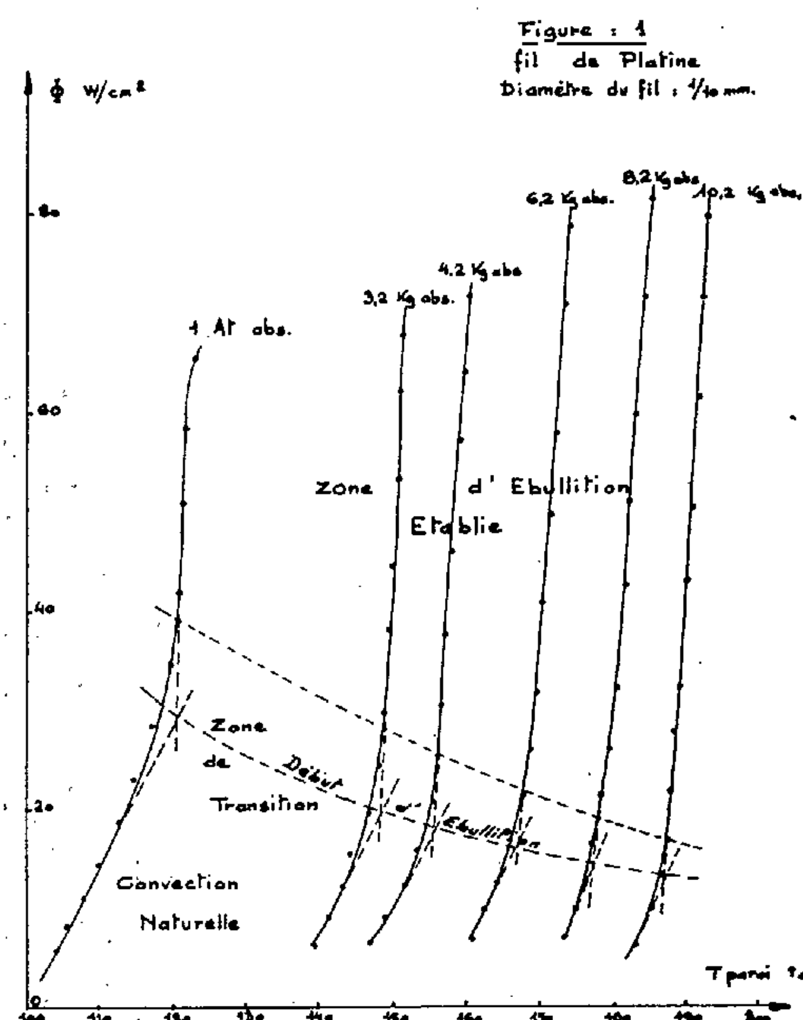
Dans le cadre d'une étude plus générale, nous avons été amené à utiliser des fils fins qui permettent un dénombrement facile : en effet, une densité de deux germes par millimètre carré conduit à une distance entre centres de 0,7 mm sur le plan et de 1,6 mm sur un fil de 1/10e de millimètre de diamètre. Par dénombrement des colonnes de bulles on peut facilement compter le nombre de centres actifs pendant le temps d'observation choisi.

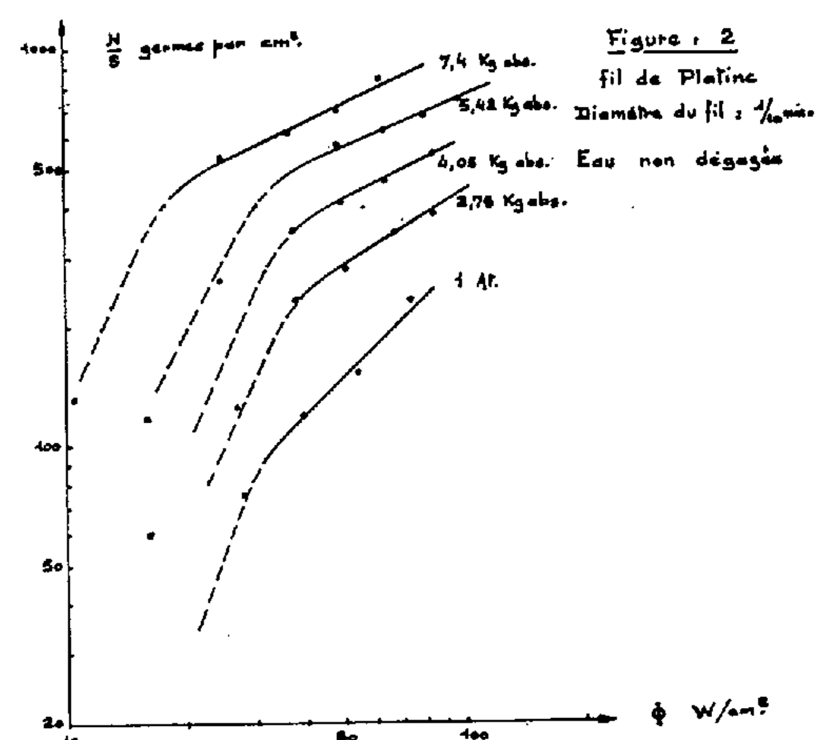
La méthode du fil fin ne prend tout son intérêt que si les résultats sont valables pour d'autres géométries, en particulier le plan.

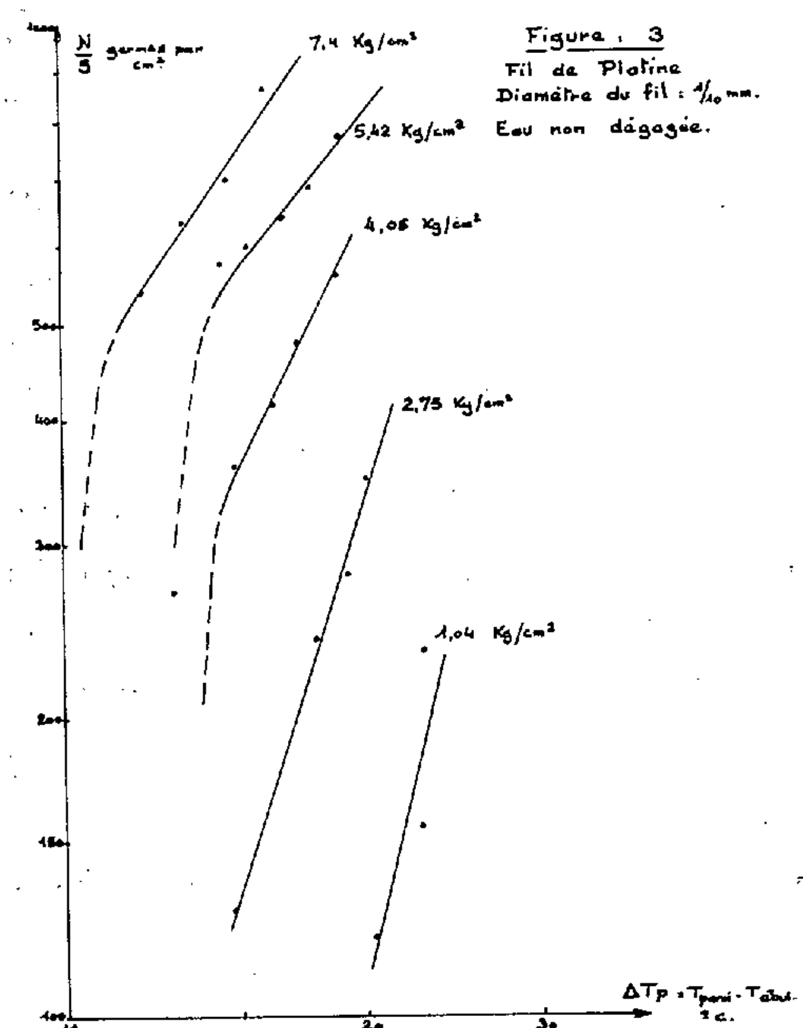
A cet effet, nous avons vérifié que, d'une part, nous avons sur le fil comme sur le plan une zone d'ébullition établie (*fig.* 1) où le transfert de chaleur, ne dépendant ni de la vitesse ni de la température du liquide, reste uniquement fonction de la température de paroi T_p, et que, d'autre part, dans ce domaine la population de germes N/S, comme le flux de chaleur Φ, ne varie qu'avec la température du fil. La mise en activité d'un germe, ne dépendant alors que de ce seul facteur, les courbes N/S (T_p) pour le fil et le plan seront confondues dans cette zone, dans la mesure où les dimensions du germe (quelques microns) seront petites devant le diamètre du fil. Par contre, l'expérience montre que les courbes $\Phi(T_p)$ sont voisines, mais non confondues car les bulles, ayant un diamètre de l'ordre du millimètre, sont grosses par rapport au fil. Il est donc à prévoir que les courbes N/S (Φ) seront différentes.

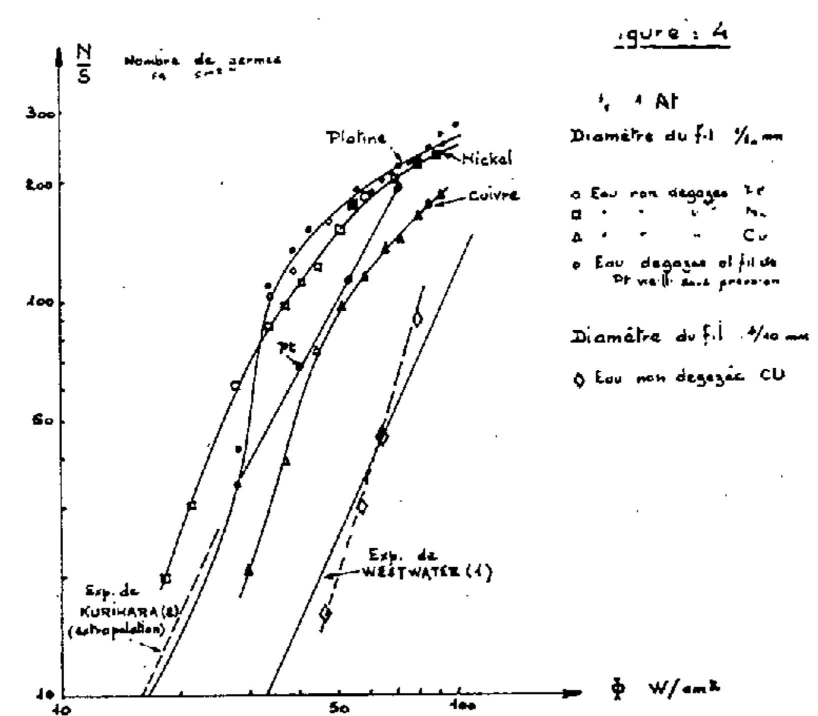
Les études préliminaires ont porté sur des fils de 1/10e de millimètre de diamètre, en platine le plus souvent, chauffés par effet Joule en courant continu. L'eau distillée (0,2 MΩ.cm à 20° C) est maintenue à la température voulue par un chauffage auxiliaire. Le fil sert également de thermomètre à résistance, ce qui permet, après étalonnage, de calculer la température de paroi. Les colonnes de bulles sont photographiées en

lumière réfléchie, le temps de pose étant de 1/25e de seconde. Les résultats expérimentaux obtenus permettent de tracer les courbes de la population de germes N/S en fonction soit du flux Φ (*fig.* 2), soit de la surchauffe à la paroi ΔT_p (*fig.* 3).









L'erreur sur le dénombrement ne dépasse pas 10 % dans le domaine étudié. A la pression atmosphérique les expériences sont reproductibles avec des fils de platine après quelques heures d'ébullition sur le fil (vieillissement de la surface). La nature du métal a une certaine influence, mais

on conserve le même ordre de grandeur pour la population de germes aux forts flux (*fig.* 4). Le vieillissement du fil sous pression et dans de l'eau dégazée modifie aussi la courbe N/S (Φ) en diminuant le nombre de germes à faible surchauffe d'amorçage (*fig.* 4). Nous avons mis en évidence l'influence du diamètre sur les courbes N/S (Φ) pour les fils de cuivre de diamètre de 1/10ᵉ et 3/10ᵉ de millimètre (*fig.* 4) et constatons que le fil de 3/10ᵉ de millimètre et le plan (expériences du Professeur Westwater) donnent des courbes très voisines.

Les essais se poursuivent notamment sous pression où les résultats expérimentaux étaient inexistants lorsque le flux dépassait 10 W/cm^2.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) R. F. GAERTNER et J. W. WESTWATER, *Chem. Eng. Prog.*, 55, 1959, p. 59-61.

(2) MM. KURIHARA et J. E. MYERS, American Institute of Chemical Engineers, Atlantic City Meeting, Paper n° 20, 1959.

(3) L. M. ZYSINA-MOLOZHEN, Atomic Energy Commission, translation 3405, p. 155-159.

(*Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Température de Debye de la glace.* Note (*) de M. **André Kahane**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les mesures de chaleur spécifique de la glace entre 10 et 20° K conduisent à une température de Debye de 192°; à partir des valeurs des constantes élastiques de la glace on obtient une température de Debye de 127° pour la forme hexagonale; pour la forme cubique, un calcul basé sur des hypothèses simples donne une température de Debye de 194°.

Dans l'étude très complète de Giguère [1] sur les propriétés thermodynamiques de la glace, il apparaît que la variation de chaleur spécifique de la glace entre 10 et 20° K est correctement représentée par une courbe de Debye de température caractéristique $\theta_D = 192°$. En admettant que cette représentation est satisfaisante jusqu'au zéro absolu on peut se proposer de comparer cette valeur de θ_D avec une valeur θ'_D déterminée à partir des constantes élastiques c_{ij} de la glace.

Gränicher [2] indique une valeur voisine de 100° pour θ'_D calculé à partir des données de Jona et Scherrer [3].

Nous avons voulu, en utilisant ces données, calculer θ'_D à partir de relations théoriques classiques [notations de Blackman [4]]

$$(1)\qquad \theta'_D = c_m \frac{h}{k}\left(\frac{3}{4\pi V_a}\right)^{\frac{1}{3}},$$

$$(2)\qquad 3c_m^{-3} = \int (c_1^{-3} + c_2^{-3} + c_3^{-3})\frac{d\Omega}{4\pi},$$

où c_1, c_2, c_3, vitesses des ondes acoustiques longitudinales et transversales dans une direction XYZ, sont racines de l'équation aux vitesses

$$(3)\qquad 0 = \begin{vmatrix} -c\rho^2 + c_{11}X^2 + c_{66}Y^2 + c_{55}Z^2 & (c_{12} + c_{66})XY & (c_{31} + c_{55})XZ \\ (c_{12} + c_{66})XY & -\rho c^2 + c_{66}X^2 + c_{22}Y^2 + c_{44}Z^2 & (c_{23} + c_{44})YZ \\ (c_{31} + c_{55})XZ & (c_{23} + c_{44})YZ & -\rho c^2 + c_{55}X^2 + c_{44}Y^2 + c_{33}Z^2 \end{vmatrix}.$$

Des considérations de symétrie permettent de calculer aisément c_m, puis θ'_D,

$$c_m = 2,18.10^5 \text{ cm/s}, \qquad \theta'_D = 127°.$$

Cette valeur est manifestement trop faible; sans doute les valeurs des c_{ij} au voisinage de 0° K sont-elles différentes des valeurs de Jona et Scherrer à — 16° C; mais cela ne suffit pas à expliquer la différence et il faut introduire l'hypothèse d'une modification de structure.

C'est pourquoi nous avons cherché à déterminer la température θ''_D de Debye pour la *glace cubique* : les expériences de diffraction électronique [5] et de rayons X [6] montrent en effet l'existence d'une forme cubique de la

glace vers — 150° C. La forme stable de la glace à basse température est-elle hexagonale ou cubique ? La question n'est pas tranchée ([7]).

Aucune étude directe des constantes élastiques de la glace cubique n'a été faite; nous avons cherché à les évaluer indirectement de la manière suivante : un modèle dynamique de la glace hexagonale — adaptable à la glace cubique — permet de calculer les c_{ij} à partir de deux constantes de force K et G. Le calcul est d'abord fait pour la forme hexagonale; la comparaison des c_{ij} calculés et expérimentaux permet d'apprécier la qualité du modèle et de calculer les valeurs de K et G. Le calcul des c_{ij} est ensuite fait pour la forme cubique en utilisant les valeurs trouvées de K et G. On détermine enfin, grâce aux équations (3), (2) et (1), la valeur de θ''_D.

Le modèle utilisé dans cette étude diffère peu d'un modèle précédemment décrit ([8]). Nous avons ajouté pour chaque groupe de 3 atomes d'oxygène voisins dans le réseau, un effet d'ouverture d'angle de valence caractérisé par une constante G. Nous avons calculé les c_{ij} pour la glace hexagonale en fonction de K et G. Des calculs analogues ont été faits par Penny ([9]) et Forslind ([10]). Penny a calculé les c_{ij} à partir de deux paramètres α et β exprimant les effets des liaisons entre *atomes voisins*; elle a déterminé les valeurs numériques de α et β, puis les c_{ij} en utilisant les valeurs du module de Young et du rapport de Poisson $E = 9{,}8.10^{10}$ dynes.cm^{-2} et $\mu = 0{,}335$ déterminées par Northwood ([11]). Nous avons suivi la même voie.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des c_{ij} calculés et expérimentaux en 10^{10} dynes.cm^{-2}.

	Penny.	Kahane.	Jona et Scherrer.
c_{11}	15,2	14,4	13,85
c_{33}	16,2	15,1	14,99
c_{44}	3,2	3,3	3,19
c_{31}	7	6,3	5,81
c_{12}	8	7	7,07

On détermine aussi les valeurs $K = 1{,}77.10^4$ dyne.cm^{-1}, $G = 0{,}034$ K. La concordance de nos résultats avec les valeurs de Jona et Scherrer est satisfaisante. Nous avons, en conséquence, calculé les c_{ij} de la glace cubique à partir des valeurs de K et G. Le calcul de θ''_D se fait suivant le même principe que pour la glace hexagonale. La résolution de l'équation (3) et le calcul de l'intégrale (2) sont moins simples; nous avons fait un calcul approché en déterminant les vitesses pour certaines directions ([4]).

En définitive, on trouve

$$c_m = 2{,}41.10^5 \text{ cm/s}, \qquad \theta''_D = 178^\circ$$

Nous avons précédemment déterminé la valeur de la constante K par une autre voie (effet Raman) ([8]) : la fréquence principale du *réseau* de la

glace, ν_R, est proportionnelle à $\sqrt{K}$. Le tableau ci-dessous résume nos résultats à différentes températures :

	— 10° C.	— 110° C.	— 190° C.
ν_R expérimental (effet Raman) (cm^{-1})........	212	226	230
K calculé en 10^4 dynes.cm^{-1}................	1,76	2	2,07

La valeur de K obtenue à partir de l'effet Raman est très voisine de la valeur de K déduite des c_{ij}. Cette concordance (à 1 %) est en partie fortuite car nous n'avons pas utilisé exactement le même modèle théorique dans les deux cas; mais on peut admettre la même loi de variation de K avec la température dans les deux cas. Dans cette hypothèse, c_m proportionnel à $\sqrt{K}$, donc à ν_R, doit augmenter de 8,5 % de — 10 à — 190° C, soit environ de 9 % de — 10° C au voisinage du zéro absolu, compte tenu de l'allure de la loi de variation : cela correspond à une température de Debye $\theta''_D = 194°$.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) P. A. Giguère, *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 1959, p. 249.
(2) H. Gränicher, *Helv. Phys. Acta*, 29, 1956, p. 212.
(3) F. Jona et P. Scherrer, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 35.
(4) M. Blackman, *Hand. Physik*, 7, n° 1, 1955, p. 325.
(5) M. Blackman et N. D. Lisgarten, *Adv. Phys.*, 7, 1958, p. 199.
(6) F. V. Shallcross et G. B. Carpenter, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 782.
(7) K. S. Pitzer et J. Polissar, *J. Chem. Phys.*, 60, 1956, p. 1140.
(8) A. Kahane, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 500.
(9) A. Penny, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 44, 1943, p. 423.
(10) E. Forslind, *Swedish Cement and Concrete Res. Inst. Proc.*, n° 21, 1954.
(11) T. D. Northwood, cité par A. Penny (9).

ACOUSTIQUE. — *Spectroscopie ultrasonore à fréquence continûment variable.* Note (*) de MM. **Roger Cerf**, **Raoul Zana** et **Sauveur Candau**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Description d'une méthode permettant de mesurer l'absorption des ultrasons dans un liquide à des fréquences continûment variables. Mise en évidence d'une brusque variation avec la fréquence de l'absorption spécifique d'une solution macromoléculaire.

Les mesures d'absorption ultrasonore dans les liquides sont généralement effectuées pour une série discrète de fréquences correspondant aux résonances (fondamentale et harmoniques) du cristal émetteur. Soupçonnant la possibilité de phénomènes qui apparaîtraient brusquement à une fréquence bien déterminée, ou du moins dans un domaine très restreint de fréquences, nous avons cherché à effectuer les mesures pour des fréquences continûment variables. L'interféromètre à épaisseur variable à deux cristaux, l'un émetteur, l'autre récepteur, fournit une telle possibilité.

Nous avons refait la théorie de cet interféromètre (elle sera publiée en détail ultérieurement), et nous avons constaté ce qui suit :

1° Si la fréquence est égale à l'une des fréquences de résonance des cristaux (supposés identiques entre eux), le premier maximum de tension entre les faces du cristal récepteur est obtenu pour une valeur l_1 de la distance l des deux cristaux égale à $\lambda/2$, où λ désigne la longueur d'onde dans le liquide; ce résultat est différent de celui de Musa [1] qui obtenait $l_1 = \lambda/4$.

2° Si la fréquence est différente des fréquences de résonance considérées ci-dessus l_1 varie selon une loi bien déterminée, et par ailleurs, la relation donnée par Musa [1] pour les fréquences de résonance des cristaux :

$$\frac{V_m}{V_M} = \mathrm{T}h(\alpha l + \beta)$$

reste valable; dans cette relation V_M et V_m désignent respectivement un maximum et un minimum de tension aux bornes du cristal récepteur, rapportés à la même valeur de l; α est le coefficient d'absorption (pour l'amplitude), et β une quantité indépendante de l variable avec la fréquence.

Ces différents résultats ont été confirmés par l'expérience; il faut toutefois noter que la valeur expérimentale de α en dehors des fréquences de résonance des cristaux peut être inférieure de 10 % à la valeur obtenue pour les fréquences de résonance. Mais nous avons vérifié que les valeurs relatives de α obtenues pour différents liquides en dehors des fréquences de résonance ne sont pas entachées d'erreur. Il est donc possible notamment, à l'aide de la méthode indiquée, de mesurer pour des fréquences continûment variables l'absorption spécifique $\alpha_{sp} = (\alpha - \alpha_0)/\alpha_0\, c$ d'une solution; (α représente l'absorption de la solution, α_0 celle du solvant, et c la concentration).

Bien entendu les domaines de fréquence explorables sont limités de part et d'autre du fondamental et des harmoniques des cristaux, notamment par suite de la diminution de l'amplitude de vibration de l'émetteur.

La figure 1 montre les domaines de fréquence que nous avons pu explorer avec des quartz de fréquences fondamentales respectivement égales à 1,15, 1,93 et 2,94 Mc.

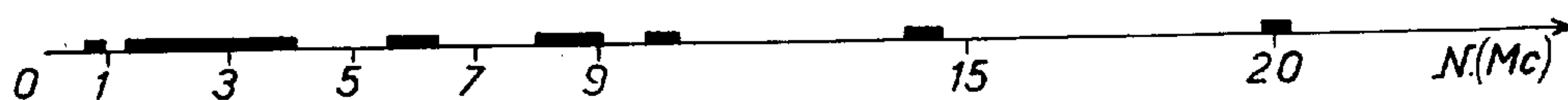


Fig. 1.

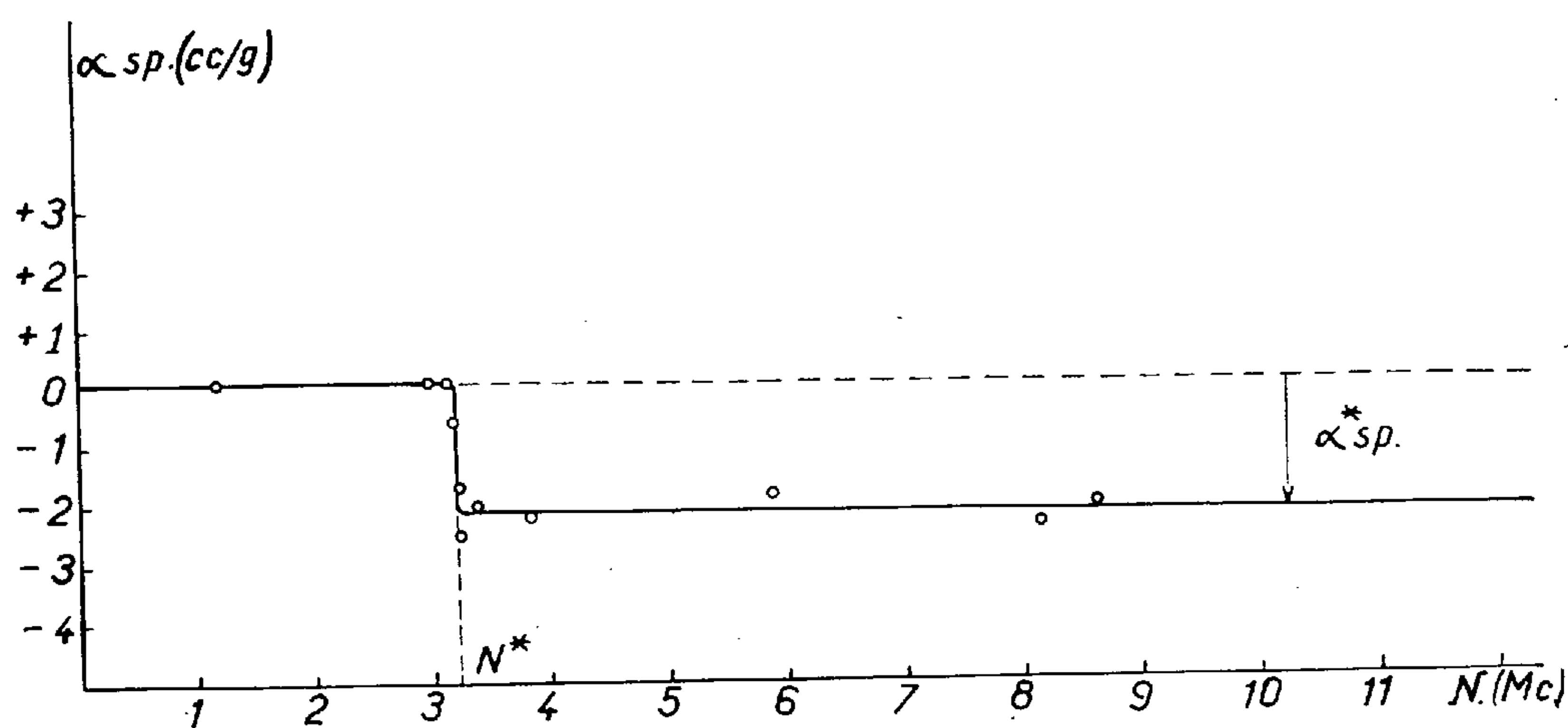


Fig. 2.

La figure 2 montre la variation en fonction de la fréquence N de l'absorption spécifique d'une solution d'un polystyrène sensiblement monodispersé, de masse moléculaire M = 850 000 en solution dans le benzène à la concentration $c = 4{,}58$ g/100 cm³. L'absorption spécifique est nulle pour $N < 3{,}1$ Mc; pour $N > 3{,}2$ Mc elle est différente de zéro et indépendante de N. La courbe donnant α_{sp} en fonction de N est pratiquement en forme d'escalier, donc très différente des courbes généralement considérées comme caractéristiques d'un phénomène de relaxation. On appellera N^* la fréquence de transition, et α^*_{sp} la valeur de α_{sp} pour $N > N^*$.

Nous avons obtenu des résultats analogues pour des solutions plus diluées. Les lois de variation de N^* et de $[\alpha]^*$ (où $[\alpha] = \lim \alpha_{sp}$ pour $c = 0$) avec la masse moléculaire et la nature du solvant feront l'objet de publications ultérieures. On montrera en outre qu'il est possible, lorsque le soluté est un mélange de produits de différentes masses, d'obtenir à partir des variations de $[\alpha]$ avec N des renseignements sur la polydispersité.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) R. S. Musa, *J. A. S. A.*, 30, 1958, p. 215.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.)

FERROÉLECTRICITÉ. — *Propriétés ferroélectriques des titanates mixtes du système* $Bi_4Ti_3O_{12}$, n-$BaTiO_3$. Note (*) de MM. **Pao-Hsien Fang**, **Carl Robbins** et **Francis Forrat**, transmise par M. Louis Néel.

Les titanates mixtes de bismuth et de baryum du système $Bi_4Ti_3O_{12}$, n-$BaTiO_3$ sont ferroélectriques à la température ambiante. Nous décrivons les propriétés diélectriques que présentent les deux premiers d'entre eux ($n = 1$ et 2) dans la zone de température comprise entre — 194 et 800° C.

Au cours de leurs travaux sur les propriétés ferroélectriques du titanate de bismuth $Bi_4Ti_3O_{12}$ deux d'entre nous [1] ont émis l'hypothèse que le titanate mixte de bismuth et de baryum $Bi_4BaTi_4O_{15}$ pouvait être ferroélectrique. Nous avons poursuivi ces études sur des céramiques et des monocristaux.

Généralités. — On sait depuis les travaux de B. Aurivillius [2] que les oxydes $Bi_4Ti_3O_{12}$ et $Bi_4BaTi_4O_{15}$ ont des structures cristallines uniaxes dont le modèle évoque des empilements de « motif pérovskite » séparés par des motifs $Bi_2O_2^{2+}$. Ce type de structure est commodément décrit par la formule $Me_m O_2 Me'_m R_{(m+1)} O_{(3m+4)}$ dans laquelle m représente le nombre de « motifs pérovskites » adjacents, Me et Me′ les cations dodécacoordinés et R les cations hexacoordinés. Des études sont en cours pour préciser son domaine de validité, c'est-à-dire la valeur maximale de m. Les résultats que nous décrivons ont été obtenus sur les titanates mixtes $Bi_4BaTi_4O_{15}$ ($m = 3$) et $Bi_4Ba_2Ti_5O_{18}$ ($m = 4$) qu'on peut également écrire $Bi_4Ti_3O_{12}$, n-$BaTiO_3$, $n = 1$ et 2.

Préparation des échantillons. — Les céramiques étudiées se présentent sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur. On les obtient par compression à 1,5 t/cm² du mélange homogène des oxydes Bi_2O_3 et TiO_2 et du carbonate de baryum préalablement calciné quelques heures à 800° C. Un frittage à 50° C en dessous de la température de fusion (1 200° C pour $m = 3$, 1 150° C pour $m = 4$) leur donne une densité atteignant 90 % de la densité théorique.

Les monocristaux sont préparés en refroidissant lentement 1°/h le mélange fondu des oxydes jusqu'à 50° en dessous du point de fusion.

Céramiques et monocristaux sont ensuite métallisés, soit à l'argent, soit à l'alliage Ga/In.

Structures cristallines. — Pour $m = 3$, nous avons obtenu le composé décrit par B. Aurivillius.

Pour $m = 4$, l'étude des céramiques par diffraction de rayons X (technique Debye-Scherrer) montre qu'on est en présence d'un composé

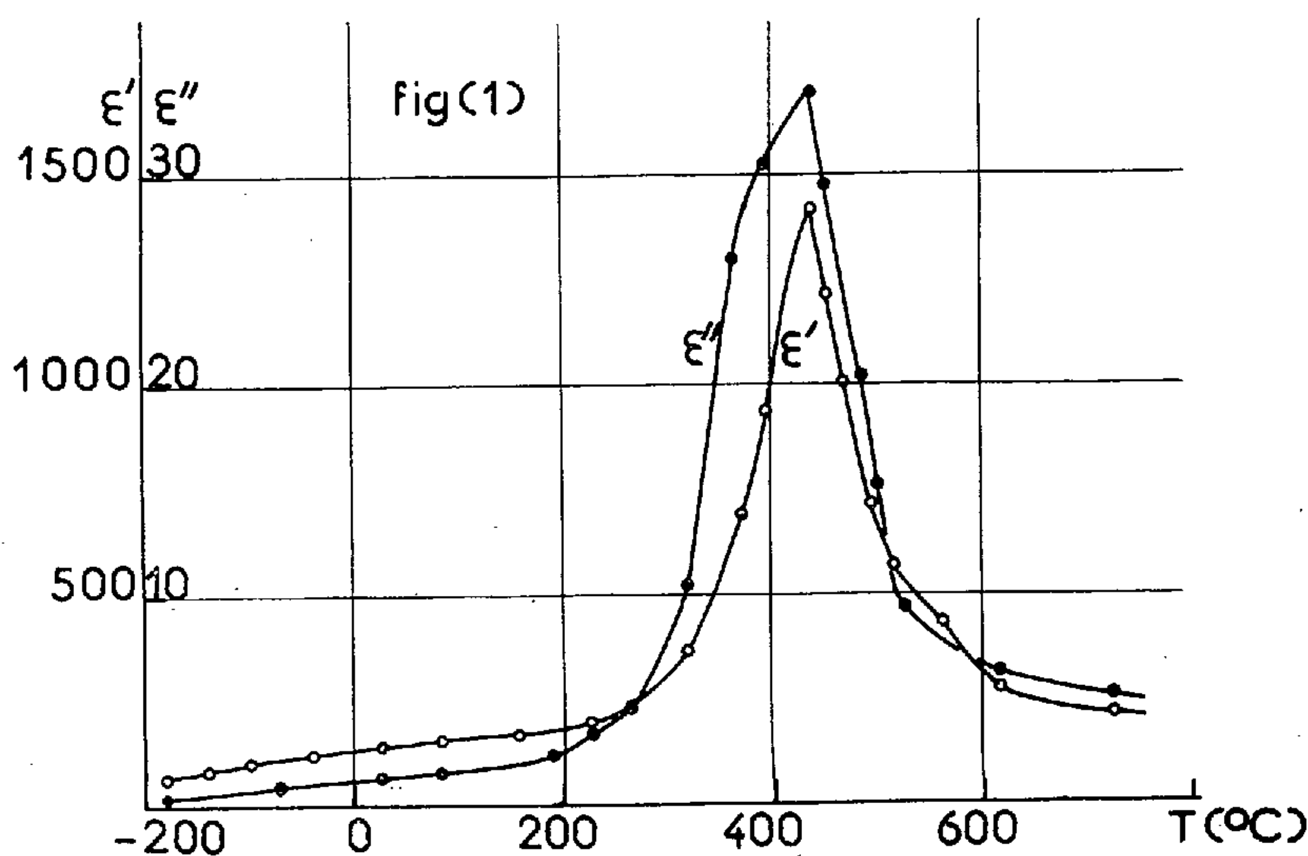
défini isotype des précédents. Les paramètres *a* et *c* sont cependant différents. Nous ne pouvons pas les préciser pour l'instant. En raison de la complexité de la structure, il est nécessaire de faire une étude sur un monocristal.

Propriétés diélectriques. — Les techniques de mesure ont été décrites antérieurement ([1]). Elles consistent essentiellement :

— d'une part, à mesurer la constante diélectrique (ε' et ε'') à l'aide du Q-mètre en fonction de la température depuis — 190° C jusqu'à 800° C;

— d'autre part, à relever la polarisation sur un cycle d'hystérésis obtenu à l'aide du montage Sawyer-Tower.

Étude de $Bi_4Ba\,Ti_4O_{15}$. — Les valeurs expérimentales de ε' et ε'' en fonction de la température à la fréquence de 20 MHz sont données (*fig.* 1).



Sur une céramique à 25° C, nous avons relevé une polarisation rémanente de 1,2 μ Cb/cm² et un champ coercitif de 20 kV/cm. Dans les mêmes conditions, un monocristal présente un cycle d'hystérésis carré. On en déduit que cet oxyde est ferroélectrique en dessous de 438° C.

Des mesures de piézoélectricité ([3]) ont été effectuées à 20° C dans la bande 10 MHz sur des céramiques préalablement polarisées à 100° C par application d'un champ de 30 kV/cm pendant 10 mn.

Les valeurs obtenues du couplage radial $\delta_r = 0{,}41 \cdot 10^{-8}$ C. G. S. et du facteur de qualité Q = 650 sont sensibles, d'une part à la préparation de l'échantillon et, d'autre part, au processus de polarisation.

Aux températures supérieures à 438° C, les pertes sont importantes et il est nécessaire d'opérer à des fréquences plus élevées pour savoir si la phase est ferro ou paraélectrique.

Étude de $Bi_4Ba_2Ti_5O_{18}$. — A l'aide des techniques précédentes, nous avons montré que cet oxyde est ferroélectrique en dessous de 410° C

(température de transition). La constante diélectrique des céramiques et leur polarisation rémanente sont du même ordre de grandeur que celles de $Bi_4Ba\ Ti_4O_{15}$.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) P. H. FANG et C. ROBBINS, *Phys. Rev.* (sous presse).

(2) B. AURIVILLIUS, *Ark. f. Kemi*, 2, 1950, p. 519.

(3) W. GERSON, Cleavite C° (U. S. A.), (Communication privée).

(National Bureau of Standards, Washington, D. C., U. S. A. et Centre d'Études nucléaires, Grenoble, France.)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Isolateur à grenat d'yttrium utilisant une ligne à bandes.* Note de M. **Viet Nguyen Tuong**, présentée par M. Louis de Broglie.

Principe de l'isolateur. — L'emploi des ferrites dans un guide pour obtenir un effet non réciproque nécessite la présence de champs tournants d'ultra-haute fréquence. Un tel champ n'existe pas dans une ligne à bande [1], [2], où l'onde se propage en mode T. E. M. Mais en plaçant deux telles lignes côte à côte comme l'indique la figure 1 et en y faisant circuler deux ondes

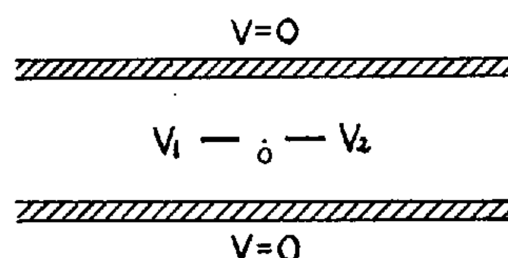


Fig. 1. — V_1 et V_2 sont en quadrature de phase.

déphasées de $\pi/2$, Fix [3] a montré qu'il existe au-dessus et au-dessous du point O, une zone où l'onde est polarisée circulairement. On peut alors placer une tige de ferrite dans une de ces deux zones et en l'aimantant par un champ magnétique longitudinal convenable on obtient un effet non réciproque. Nous avons construit et étudié en détail un isolateur complet (*fig.* 2) conçu suivant ce principe; il comprend un diviseur de



Fig. 2.

puissance, un déphaseur de $\pi/2$, un tronçon de ligne à deux bandes centrales suivi d'un deuxième déphaseur et d'un diviseur de puissance. L'onde directe, arrivant de gauche, se divise en deux ondes en A. Entre A et B, ces dernières suivent deux chemins différents dont la longueur diffère de $\lambda_g/4$. A la sortie de B, elles sont déphasées de $\pi/2$. Il en est de même pour l'onde inverse, venant de D.

Réalisation de l'appareil. — Nous avons construit l'appareil avec de la bande de cuivre de 1/10e de millimètre d'épaisseur, découpée suivant la forme de la figure 2; elle est placée en sandwich entre deux plaques de téflon de 5 mm; le tout est serré entre deux plaques de cuivre. Les dimensions ont été calculées pour avoir une ligne de 50 Ω en dehors de AD et deux lignes de 100 Ω entre A et D. L'écartement des deux bandes entre B

et C a été choisi égal à 3,5 mm. Nous avons réalisé les transitions coaxial-ligne à bande à l'aide de fiches du type N.

Résultats. — Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'une ligne de mesure coaxiale classique. Le champ magnétique est fourni par un long solénoïde et il est homogène à 1 % près sur toute la longueur du grenat d'yttrium (longueur, 40 mm; diamètre, 2,3 mm). En absence du champ magnétique, le taux d'ondes stationnaires d'entrée est inférieur

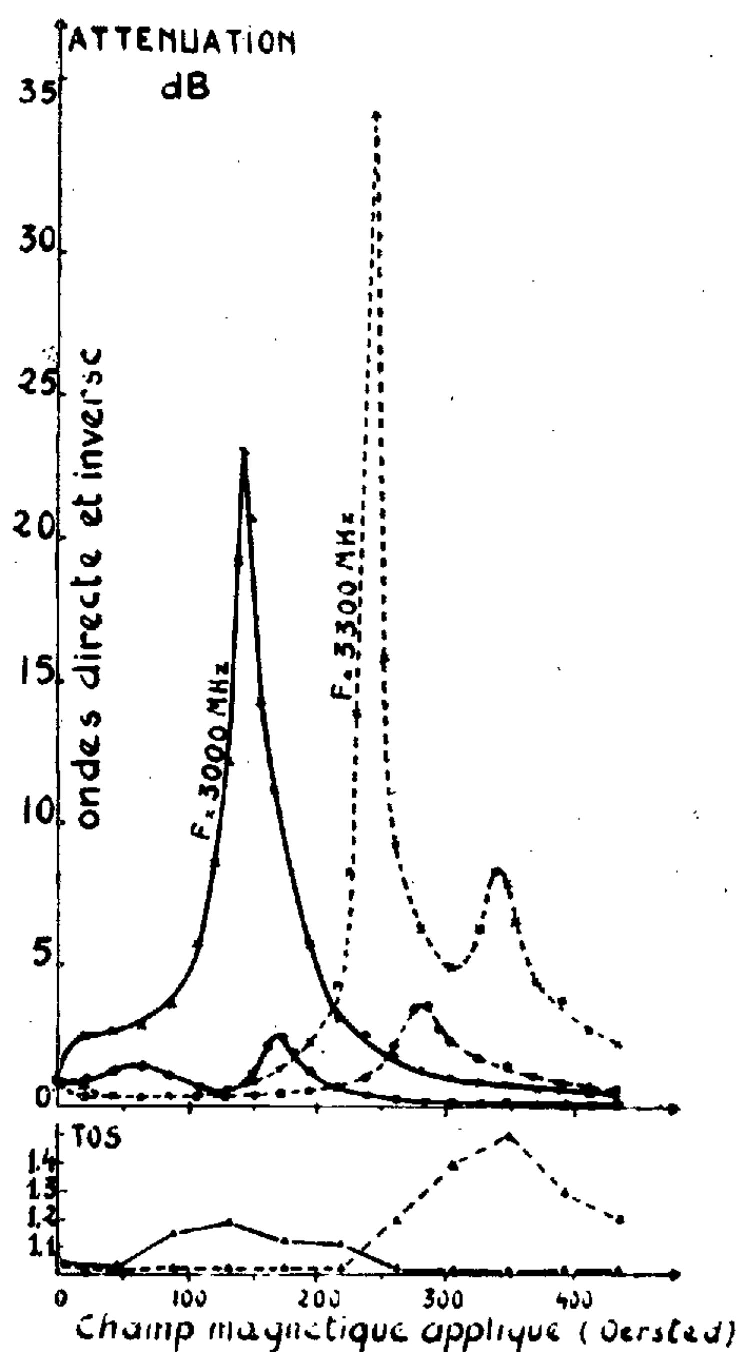


Fig. 3.

à 1,1 dans toute la bande de 2 900 à 3 400 MHz et la perte d'insertion inférieure à 1 dB. La figure 3 représente les résultats mesurés; nous avons tracé les courbes donnant les atténuations inverse et directe ainsi que le taux d'ondes stationnaires en fonction du champ magnétique appliqué à deux fréquences fixes, 3 000 et 3 300 MHz. A 3 000 MHz, la courbe d'atténuation inverse a une allure normale, ayant une seule résonance à 145 Oe. A cette valeur du champ, l'atténuation inverse est de 23 dB, l'atténuation directe 1 dB et le taux d'ondes stationnaires 1,16. Par contre, à 3 300 MHz, nous observons deux résonances : à 245 et à 345 Oe. La première est assez intéressante : atténuation inverse élevée, 35 dB; atténuation directe relativement faible, 1,2 dB et le taux d'ondes stationnaires raisonnable :

1,12. Nous avons ensuite procédé à une série de mesures en prenant comme variable, la fréquence. De 3 050 à 3 400 MHz, nous observons toujours deux résonances. Nous avons tracé, pour chaque résonance, la courbe donnant le champ magnétique appliqué en fonction de la fréquence (*fig.* 4). Ces deux courbes sont séparées par un écart de champ variant entre 70 et 100 Oe. La figure 5 donne les atténuations inverse et directe en fonction de la fréquence (le champ magnétique étant

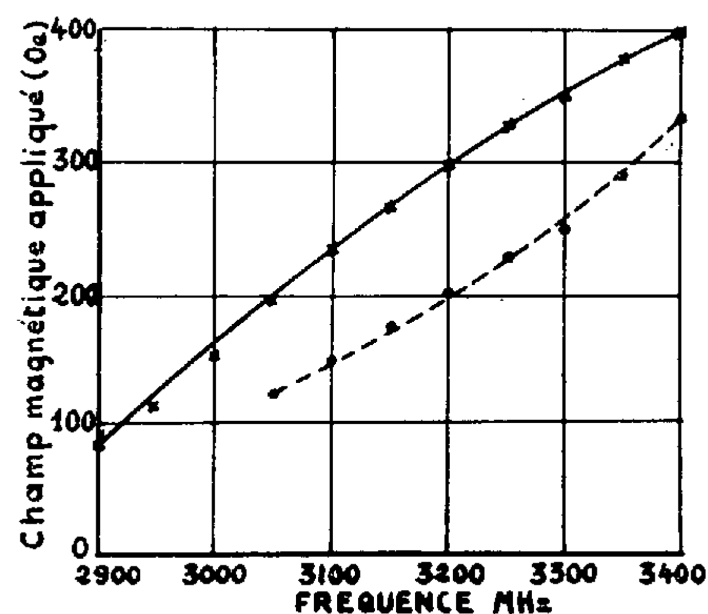


Fig. 4.

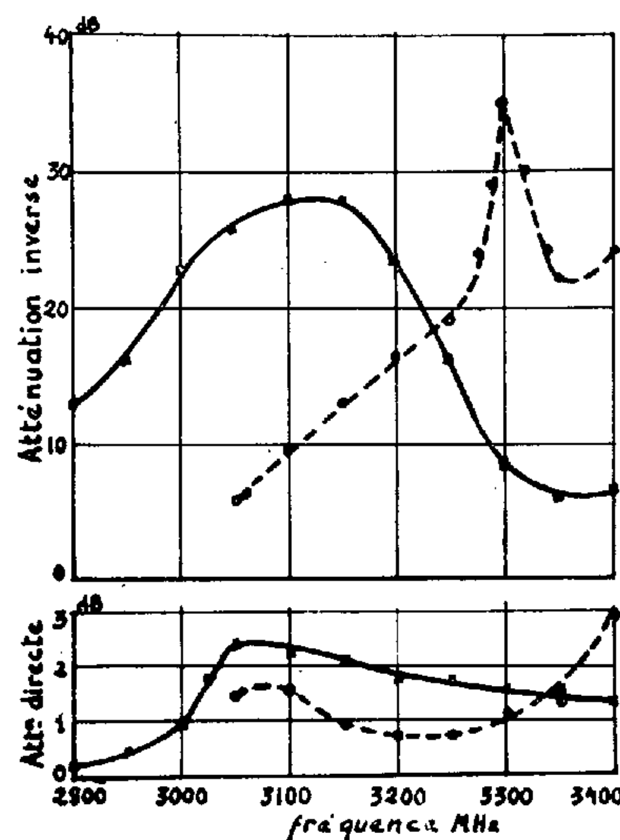


Fig. 5.

variable). La courbe d'atténuation inverse correspondant à la première résonance présente un maximum vers 3100 MHz mais l'atténuation directe est alors assez élevée. Celle qui correspond à la deuxième résonance présente un pic accentué à 3 300 MHz. C'est la plus intéressante dans la zone de 3 200 à 3 350 MHz.

Ce qui retient particulièrement notre attention dans cette étude est la présence de deux pics de résonance; nous essayons présentement d'interpréter ce phénomène.

(1) R. M. Robert, *I. R. E. Trans. M. T. T.*, 3, March 1959, p. 1-9.
(2) J. M. C. Dukes, *P. I. E. E.*, 105 B, 1958, p. 155-172.
(3) O. W. Fix, *I. R. E. Conv. Rec.*, part 5, 1956, p. 99-105.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le problème de l'adaptation.* Note de MM. **Louis Castagnetto** et **Jean-Claude Matheau**, présentée par M. Léopold Escande.

On détermine, à l'aide du diagramme de Smith, les conditions d'adaptation optimale d'une charge à un élément actif lorsque les domaines de variation des impédances sont préalablement imposés.

Soient $R_0 + j X_0 = |Z_0| e^{j\zeta_0}$ l'impédance du générateur, $R + j X = |Z| e^{j\zeta}$ celle de la charge et $S = x + j y$ son coefficient de réflexion.

$|E| e^{j\varphi}$ étant l'amplitude complexe de la force électromotrice du générateur, la puissance complexe absorbée par la charge s'écrit

$$\Pi = P + jQ = \frac{|E|^2}{8Z_0^*}(1+S)(1-S^*) = \frac{|E|^2}{8Z^*}|1+S|^2.$$

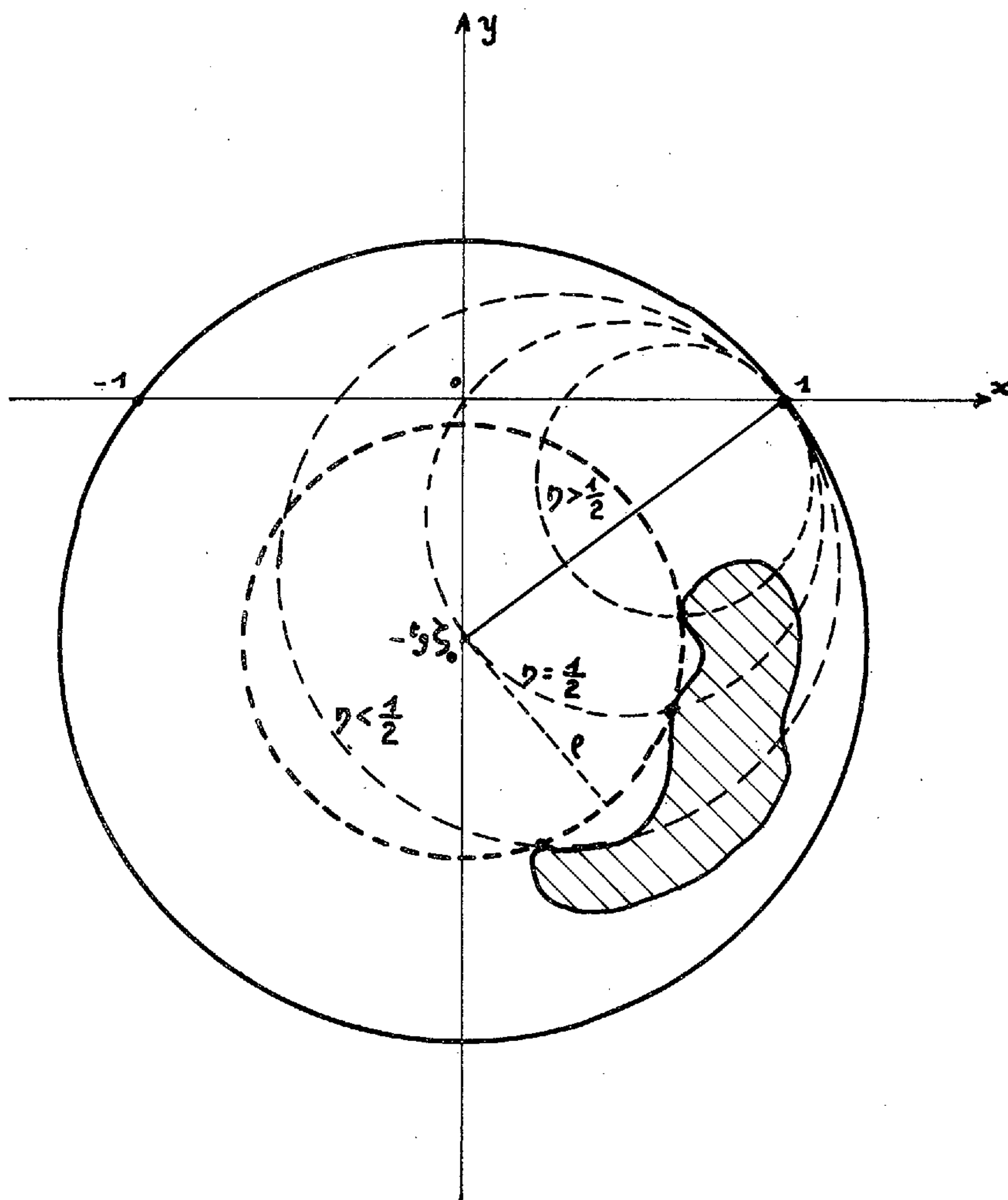


Fig. 1.

Alors :

$$P = \frac{|E|^2}{8R_0}(1 - \rho^2 \cos^2 \zeta_0) = \frac{|E|^2}{8R} d^2 \cos^2 \zeta,$$

où ρ est, dans le plan du coefficient de réflexion, la distance du point S au point (o, — tg ζ_0) et d la distance du point S au point (— 1, o).

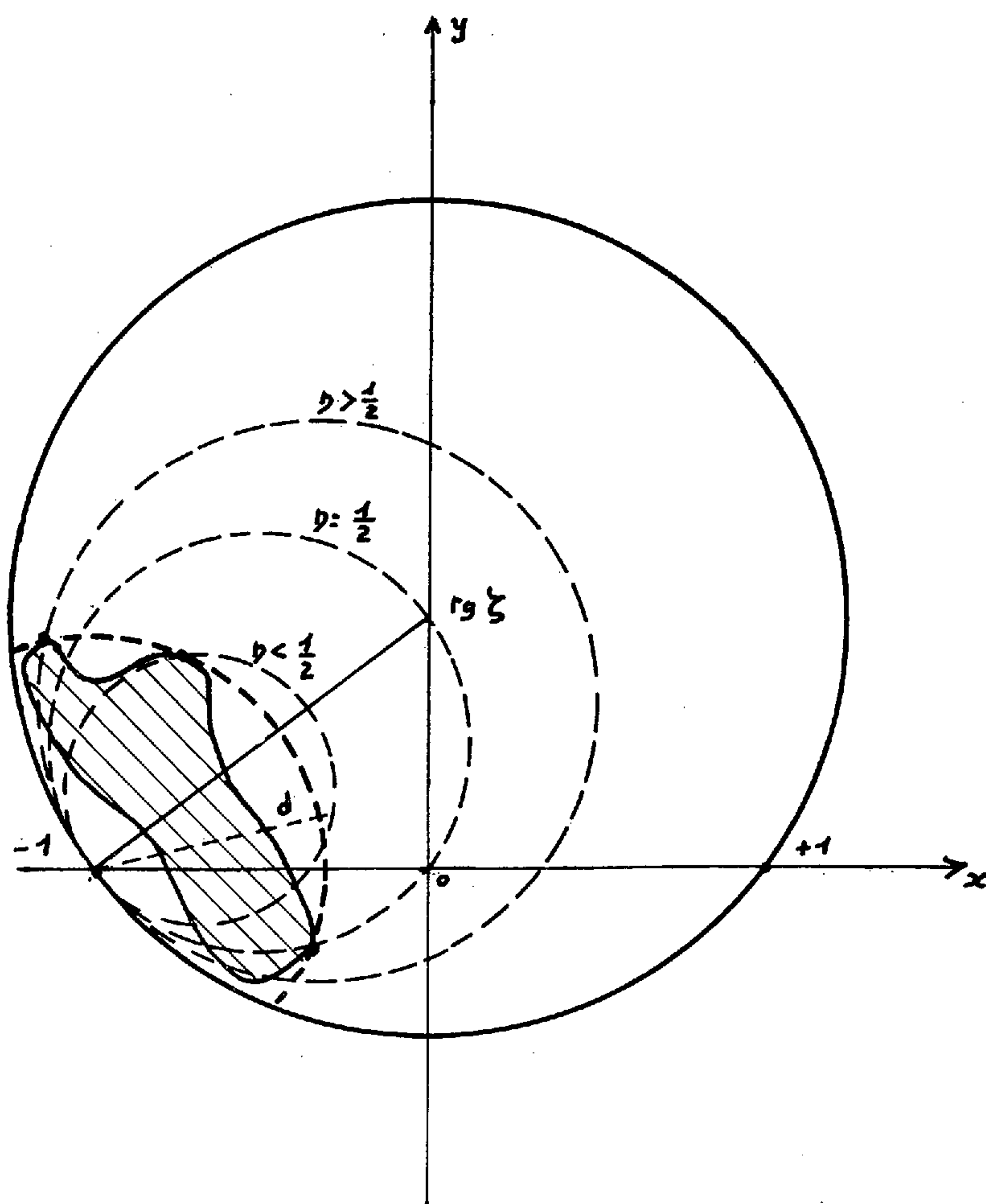


Fig. 2.

L'impédance du générateur étant donnée ainsi que le domaine de variation de S la puissance maximale absorbée par la charge sera obtenue aux points S où ρ atteint sa borne inférieure. On peut alors choisir, parmi l'ensemble des points donnant la valeur maximale, ceux qui correspondent au rendement maximal.

Le rendement s'écrit

$$\eta = \frac{R}{R + R_0}.$$

Les courbes à rendement constant (R constant dans le plan des impédances) se transforment par l'homographie donnant S en un faisceau de cercles tangents au point (1, 0) centrés sur le segment [(0, — tg ζ_0), (1, 0)].

L'ensemble de ces cercles figurant dans le diagramme de Smith, la détermination de l'adaptation optimale est alors immédiate (*fig.* 1).

D'une façon similaire, si l'impédance Z est donnée ainsi que le domaine de variation de S, l'impédance variable étant maintenant Z_0, la puissance maximale absorbée par la charge sera obtenue aux points S où *d* atteint sa borne supérieure. Les courbes à rendement constant forment un faisceau de cercles tangents au point (— 1, 0) et centrés sur le segment [(— 1, 0), (0, tg ζ)].

Le choix du point donnant la puissance maximale avec le rendement maximal se fait encore immédiatement (*fig.* 2).

Si les domaines de variation sont donnés dans le plan Z il suffit de passer au plan S pour résoudre le problème.

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Dispositif électronique permettant la mesure de la phase d'une impulsion de tension par rapport à l'origine de on signal porteur périodique basse-fréquence.* Note (*) de MM. **César Curie** et **Jean Cava**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent un dispositif électronique se distinguant des circuits classiques de mesure de phase entre deux tensions, en ce sens qu'il permet également la mesure de la phase d'une variation brusque ou d'une impulsion par rapport à l'origine de la tension qui la porte.

Le dispositif proposé, outre la mesure de la phase entre deux tensions quelconques périodiques et la mesure des angles d'amorçage des thyratrons par rapport à une référence connue, permet de déterminer l'angle de phase d'un « accident » présenté par une tension périodique quelconque par rapport à son origine. C'est cette dernière propriété qui fait l'objet de la présente Note.

Le dispositif proposé comporte trois voies A, B et C, les voies A et C étant identiques et constituées par : un écrêteur (1), un « trigger » de Schmitt (2), un différentiateur (3), un écrêteur-amplificateur (4), aboutissant à l'élément commun de mesure, une bascule Eccles-Jordan (5) (*fig.* 1).

La voie B comporte un sélecteur d'impulsion (7), un circuit de coïncidence « et » (8) et un étage d'orientation à diode (9).

Sur la voie A un dispositif déphaseur (6) permet de régler la phase du signal à appliquer à cette voie.

Soit une tension porteuse d'une impulsion dont nous désirons mesurer l'angle de phase φ par rapport à une origine connue :

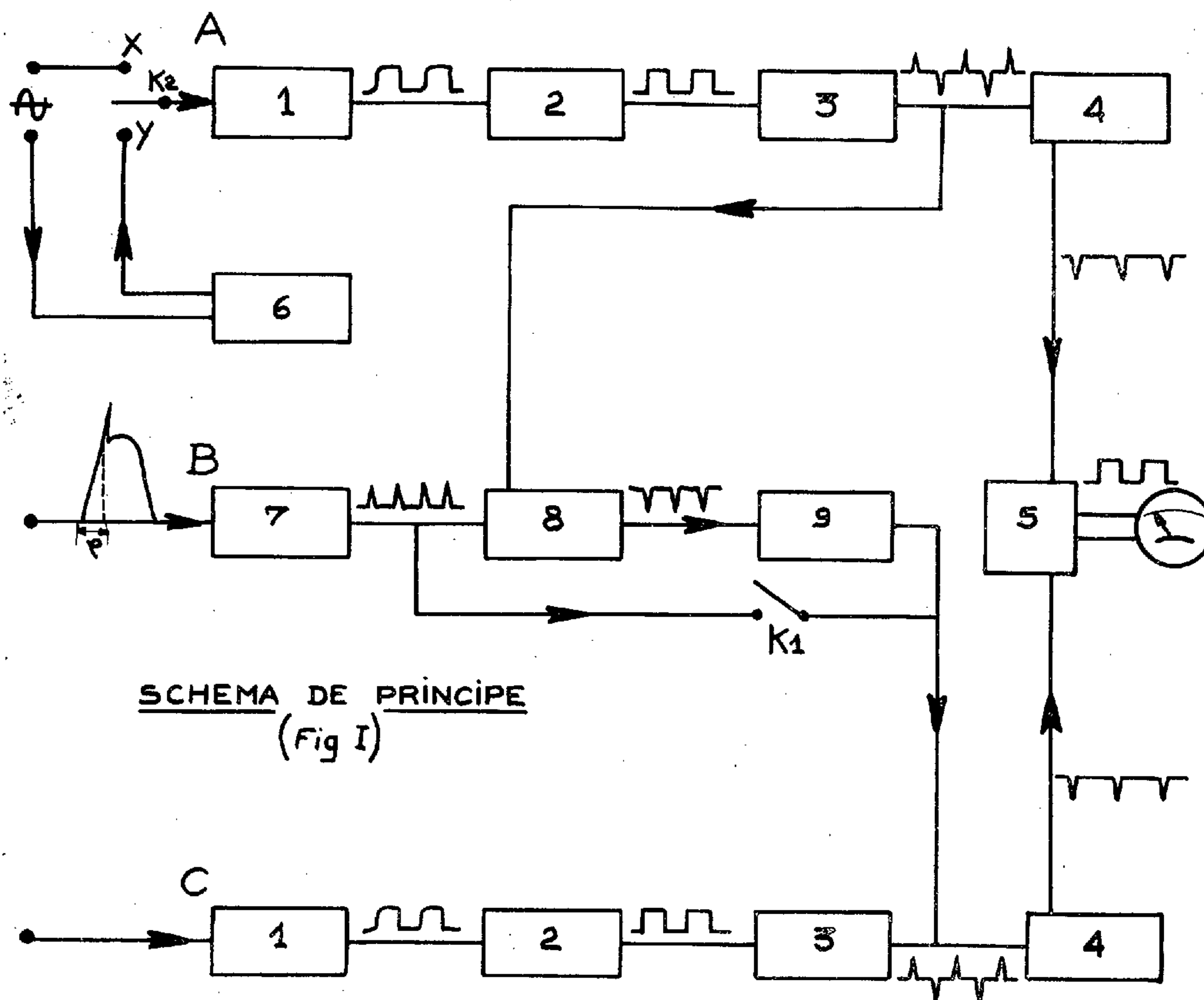
L'impulsion est isolée à l'entrée de la voie B par (7) derrière lequel on l'oriente de telle sorte qu'elle soit positive, elle est ensuite dirigée, par la fermeture de K^1 sur (4) de la voie C et aboutit en (5) pour la mesure de la phase.

Simultanément, on applique une tension sinusoïdale de référence à la voie A, K_2 étant sur X, laquelle tension, après mise en forme par (1), (2), (3) et (4), est également appliquée à (5). La tension moyenne fournie par (5) est fonction du déphasage des deux signaux qui lui sont appliqués.

Pour obtenir une impulsion, correspondant au passage par zéro de la tension de référence, appliquée à la voie A; cette tension (ayant une amplitude suffisante), est écrêtée par une double triode-écrêteuse à liaison cathodique (1), délivrant sur son anode de sortie un signal sensiblement carré d'amplitude maximale constante, d'environ 10 V. Le signal, ainsi obtenu, attaque un « trigger » de Schmitt (2) présentant un seuil de déclenchement de 1 V, positif, lui assurant une bonne stabilité. Ce « trigger » délivre une tension carrée, dont les flancs sont toujours identiques, quelle que soit l'amplitude de la tension appliquée au dispositif.

La tension délivrée par (2) est différenciée par un circuit R. C. (3) et le train d'impulsions, ainsi obtenu, est sélecté en polarité par le redresseur-amplificateur (4).

Les impulsions négatives provenant des plaques des tubes (4) attaquent les deux grilles de la bascule d'Eccles-Jordan (5), qui délivre, sur une de ses anodes, une tension moyenne proportionnelle au déphasage que présente l'impulsion considérée, dans la voie B, par rapport à l'impulsion de référence fournie par la voie A.



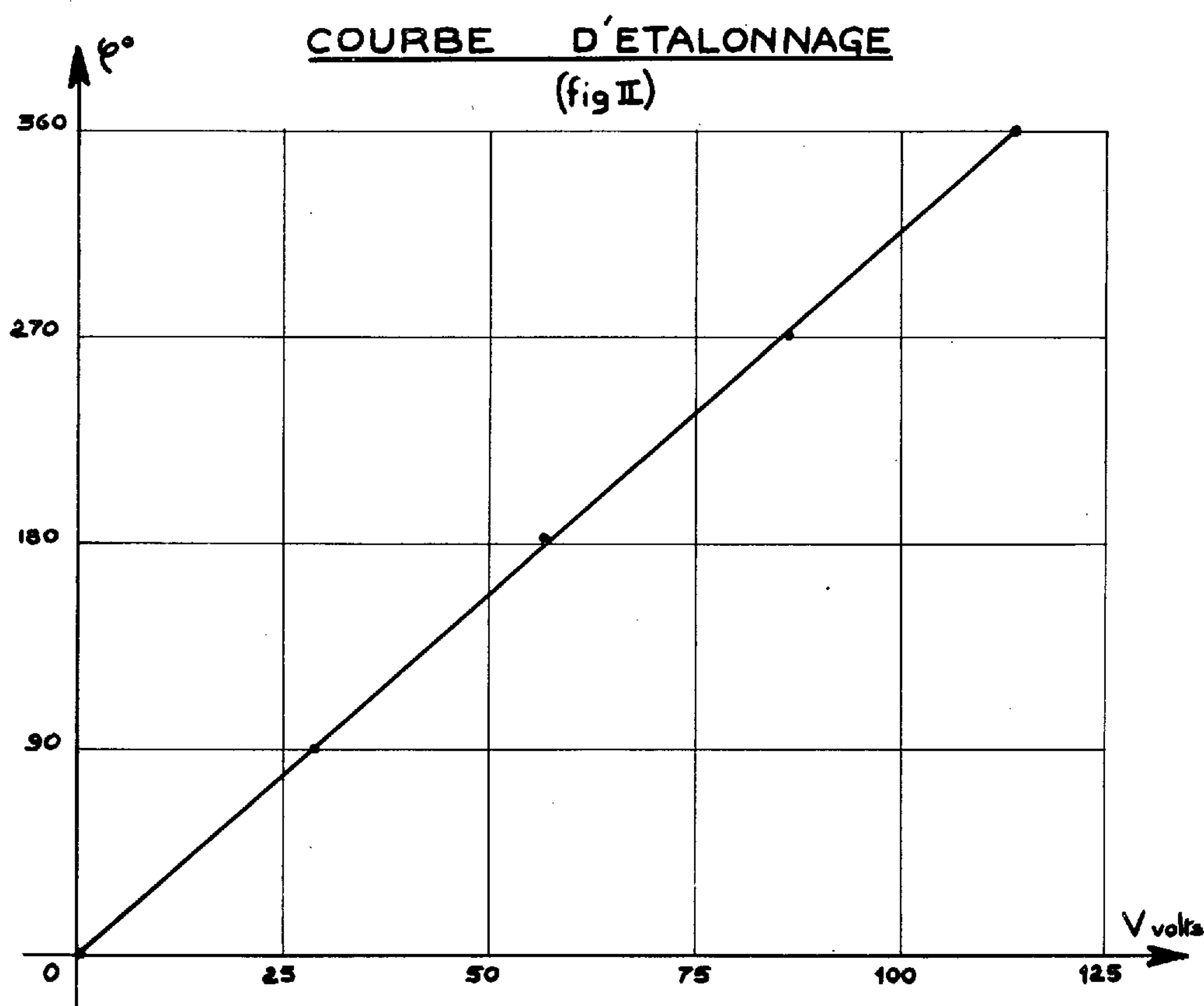
SCHEMA DE PRINCIPE (Fig I)

Envisageons le cas où la tension porteuse présente plusieurs impulsions ou variations brusques; pour pouvoir comparer l'une quelconque d'entre elles, à l'impulsion d'origine, on introduit deux éléments nouveaux : un déphaseur (6) et un circuit de coïncidence (8), en ouvrant la clé K_1 et en fermant K_2 sur Y.

La méthode de mesure sera alors la suivante : la tension sinusoïdale de référence est appliquée au déphaseur (6) et subit la mise en forme dans la voie A et le train d'impulsions issu de (3) est injecté à l'une des deux grilles du circuit de coïncidence (8).

Le train d'impulsions sélectées par (7) de la voie B est dirigé sur la seconde grille du circuit (8).

Lorsque l'impulsion positive correspondant à l'origine et l'impulsion considérée sont en phase, le circuit (8) est conducteur et l'on recueille sur son anode une impulsion négative, convenablement polarisée par la diode (9), qui est appliquée à l'écrêteur-amplificateur (4) de la voie C. Le signal ainsi obtenu est injecté au circuit (5) de comparaison, qui reçoit simultanément l'impulsion d'origine. L'appareil de mesure indique alors



un déphasage nul, puisqu'il y a coïncidence entre les deux impulsions de la voie A et B.

Il ne reste plus qu'à mesurer le déphasage entre l'entrée et la sortie du déphaseur, à l'aide de la troisième voie C.

Pour les déphasages de valeurs remarquables 90, 180, 270 et 360°, déterminées à l'oscillographe cathodique, le dispositif de mesure a indiqué les valeurs portées sur la courbe d'étalonnage ci-dessous (*fig.* 2).

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(*E. N. S. E. E. H. T.*, 2, *rue des Écoles, Toulouse.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Calcul des trajectoires ioniques dans une source d'ions de type Nier, en présence d'une induction magnétique auxiliaire.* Note (*) de M. **Jean Chantreau**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La méthode de calcul exposée dans une précédente Note [1], est appliquée au calcul des trajectoires ioniques dans une source d'ions de type Nier. Pour une configuration simple de source, les résultats théoriques obtenus par cette méthode de Gans modifiée sont confrontés avec le calcul direct des trajectoires ioniques.

P_0, P_1, P_2 sont les trois électrodes d'une source classique de type Nier. T est la trace, dans le plan de section principale zOx, du pinceau infiniment mince d'électrons ionisants. Les fentes sont supposées infiniment longues et les électrodes d'épaisseur négligeable ; nous ne tenons pas compte des effets de charge d'espace.

Les ions, créés dans le plan TOy sans vitesse initiale, sont soumis à l'action des champs électriques $\vec{E}_1$ entre P_0 et P_1 et $\vec{E}_2$ entre P_1 et P_2 ($E_2 \gg E_1$). Nous avons supposé les champs $\vec{E}_1$ et $\vec{E}_2$ uniformes. Enfin, l'ensemble de la source est plongé dans le flux de l'induction magnétique $\vec{B}$ uniforme et normale au plan de section principale (*fig.* 1).

Nous avons déterminé, dans ces conditions, et pour diverses valeurs de $\vec{B}$ (B = 0, 50, 100, et 500 Gauss), les trajectoires complètes entre T et P_2, de particules ionisées de masse $m = 40$, de charge $+e$. Pour chaque valeur de $\vec{B}$, nous avons calculé la trajectoire centrale passant par le centre O_1 de S_1 et les deux trajectoires passant par les points $x = \pm s_1/2$ de la fente S_1.

Trajectoires entre T *et* P_1. — Les ions, émis en T sans vitesse initiale, ne possèdent pas en son voisinage immédiat une énergie cinétique suffisante pour que nous puissions utiliser notre méthode de calcul [2]. Cependant dans l'hypothèse où $\vec{E}_1$ est uniforme, les trajectoires peuvent être calculées directement. Ce sont, en effet, des arcs de cycloïdes d'équations paramétriques

$$x = \frac{mE_1}{eB^2}\left(\frac{eB}{m}t - \sin\frac{eB}{m}t\right), \tag{1}$$

$$z = \frac{mE_1}{eB^2}\left(1 - \cos\frac{eB}{m}t\right). \tag{2}$$

Du fait de leur vitesse initiale nulle et de l'uniformité supposée de $\vec{E}_1$, les ions issus des différents points de T décrivent des trajectoires parallèles et atteignent la fente S_1 sous le même angle d'incidence.

La réfraction sur S_1 a été calculée par la formule [2] :

$$x'_{S_1^+} = x'_{S_1^-} + x_S \frac{(V'_{P_1^-}) - (V'_{P_1^+})}{2V_{P_1}},$$

où V_{P_1} est le potentiel en O_1 donné par la formule de Straschkewitch [1].

Trajectoires entre P_1 *et* P_2. — Nous avons déterminé les trajectoires ioniques prolongeant les précédentes, à l'aide de la méthode de Gans élargie, en limitant à un seul le nombre des intervalles, $\vec{E}_2$ étant supposé uniforme dans cette région de la source. On obtient ainsi les trajectoires des figures 2, 3, 4 et 5 correspondant aux diverses valeurs de $\vec{B}$.

Sur cet intervalle, nous avons confronté les trajectoires ainsi obtenues avec celles fournies par le calcul direct : avec les hypothèses faites, les trajectoires entre P_1 et P_2 sont en effet des trochoïdes, qu'on peut calculer directement, bien que ce calcul soit beaucoup plus long.

Les deux méthodes fournissent des résultats concordants à moins de 1 % près, pour les ordonnées et à 5 % pour les angles. La méthode que nous proposons implique en effet qu'on puisse négliger un terme en $B\varphi_x$ devant E_2 ce qui est effectivement légitime avec les valeurs numériques choisies, particulièrement pour $\vec{B}$.

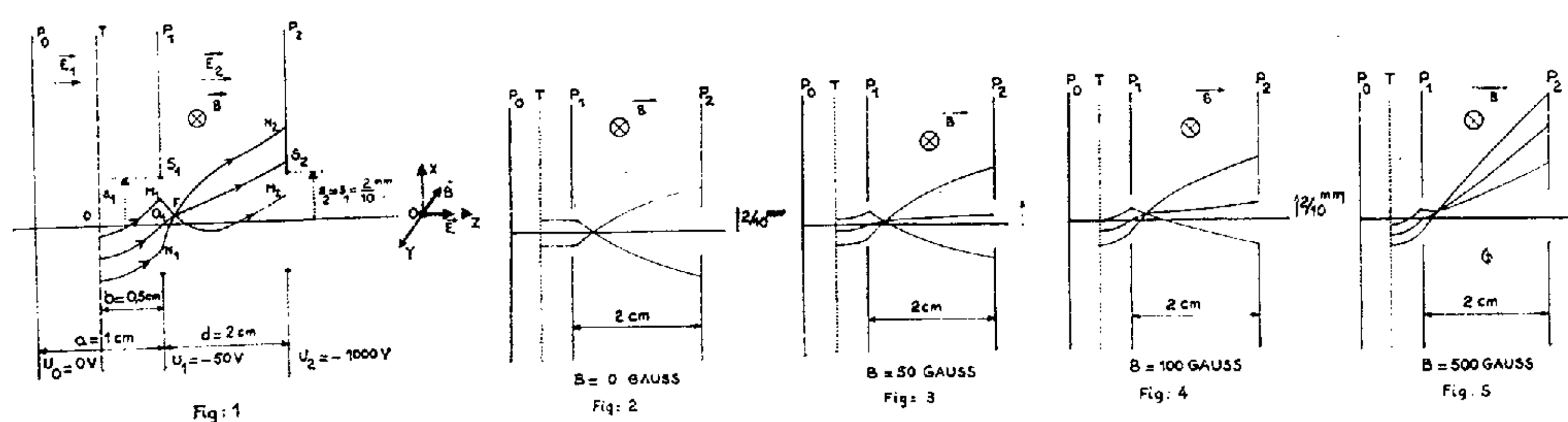


Fig: 1 Fig: 2 Fig: 3 Fig: 4 Fig. 5

Nous pouvons en outre faire les remarques suivantes :

1° Les trajectoires ainsi établies montrent que la présence de $\vec{B}$ provoque évidemment une déviation importante de l'ensemble du faisceau ionique, pouvant entraîner son occultation plus ou moins complète;

2° Les angles d'ouvertures du faisceau ionique à l'entrée et à la sortie de l'intervalle P_1P_2 sont liés par une relation indépendante de $\vec{B}$:

$$(x'_{M_2}) - (x'_{N_2}) = \left(\frac{V_{P_1}}{V_{P_2}}\right)^{\frac{1}{2}} [(x'_{M_1}) - (x'_{N_1})]$$

La réfraction sur S_1 est aussi indépendante de $\vec{B}$. En conséquence, compte tenu des hypothèses du calcul, l'angle d'ouverture du faisceau ionique arrivant sur P_2 est indépendant de $\vec{B}$.

3° Les trajectoires ioniques convergent en un foyer F, tout au moins tant que celui-ci se produit non loin de la fente S_1, ce qui correspond bien au cas actuel où $E_2 \gg E_1$. Pour un ion de masse donnée, x_F augmente avec $\vec{B}$, alors que z_F reste constant.

4° Enfin, d'après l'équation différentielle des trajectoires [([2]), formule (5)] des ions de charges spécifiques différentes, soumis à des inductions magnétiques $\vec{B}$ telles que le rapport $B/\sqrt{m}$ soit conservé, décrivent des trajectoires identiques. Par suite on pourra faire correspondre les trajectoires des figures 3 et 4 à une induction unique $B = 100$ gauss par exemple, mais avec les indexations respectives $m = 160$ et 40. La distance focale z_F étant pratiquement indépendante de m, on aura donc dans le plan focal un véritable microspectre de masses (à condition, bien entendu, de rester dans l'approximation de Gauss).

L'extension de la méthode de Gans aux champs électriques et magnétiques croisés est d'un emploi beaucoup plus commode et rapide que le calcul direct des trajectoires trochoïdales. Elle implique, cependant, pour être acceptable, que l'induction $\vec{B}$ ne soit pas trop forte, sinon le terme en $B\varphi_x$ n'est plus négligeable; d'autre part, la déviation du faisceau devenant importante, l'approximation de Gauss risquerait de ne plus être suivie. La méthode proposée n'est donc valable que pour des valeurs faibles de l'induction; moyennant quoi, on pourra se rapprocher des trajectoires réelles en multipliant le nombre de pas.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) STRASCHKEWITCH, *J. Phys.*, U. R. S. S., 3, 1940, p. 507.

([2]) R. VAUTHIER et J. CHANTREAU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1744.

(*Laboratoire de Spectrographie de Masse, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Méthode électrolytique simple de préparation des lames métalliques minces pour l'examen direct au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Noël Azam**, **Maurice Bouleau** et **Pierre A. Jacquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'amincissement de nombreux métaux et alliages, y compris l'uranium et le zirconium, est obtenu à l'aide d'une cathode filiforme déplacée manuellement devant l'échantillon au sein d'un électrolyte capable de polir sous faible intensité. Ce procédé, qui peut aussi convenir au préamincissement, présente plusieurs avantages sur les techniques électrolytiques classiques.

Les méthodes actuelles d'amincissement électrolytique en vue de l'observation directe au microscope électronique ([1]) nécessitent un appareillage plus ou moins compliqué. D'autre part, la manipulation des éprouvettes est souvent délicate (isolement partiel, montage sur support). En outre, les électrolytes qui sont des bains de polissage travaillent, en général, sous une densité de courant élevée atteignant ou dépassant même 1 A/cm^2. De ce fait, l'appréciation du stade optimal n'est guère facile, et l'on doit craindre un échauffement non négligeable à l'interface métal-électrolyte.

L'expérience a prouvé que ces divers inconvénients pouvaient être minimisés avec le dispositif et les nouveaux électrolytes que nous proposons.

Cellule. — Elle est constituée par un petit cristallisoir contenant un volume d'électrolyte qui, souvent, ne dépasse pas 20 à 30 cm^3.

La cathode est un fil de nickel de 1 mm de diamètre, roulé en hélice dans un tube de verre pyrex de 4 à 8 mm de diamètre intérieur, de manière que son extrémité inférieure rectiligne soit centrée et en retrait de 1 à 5 mm par rapport à l'ouverture de ce tube.

Électrolytes. — Deux compositions conviennent à la plupart des cas. La première qui est une solution à 10 %, en volume, de $HClO_4$ ($d = 1,61$) dans l'éther monobutylique de l'éthylèneglycol (« butylcellosolve ») s'applique par exemple à Al, Mg, Fe, Ni, Zr, U et aux aciers. La seconde qui contient, en volume, 10 parties de H_3PO_4 (à 85 %); 4 parties d'alcool éthylique à 96°; 4 parties de butylcellosolve; 0,2 partie d'eau est utilisée avec les métaux cuivreux et l'uranium.

Mode opératoire. — L'échantillon, qui sera de préférence un ruban mesurant 25 à 40 mm de longueur, 8 à 15 mm de largeur et quelques centièmes de millimètre d'épaisseur, maintenu avec une pince assurant le contact électrique, est immergé dans le bain (*fig.* 1). Après réglage de la tension (40 V au moins pour le premier électrolyte et 10 à 15 V pour le second), la cathode est approchée du ruban à la distance convenable, comprise selon les cas entre une fraction de millimètre et plusieurs millimètres, puis déplacée devant la région à amincir. Cette opération de balayage, par

passes plus ou moins rapides, est répétée alternativement sur les deux faces du spécimen. L'électrolyse est arrêtée lorsqu'apparaissent de nombreux petits trous (aspect en « dentelle » caractéristique). Ce stade

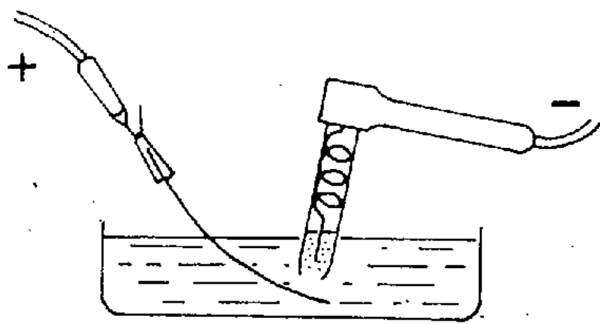


Fig. 1.

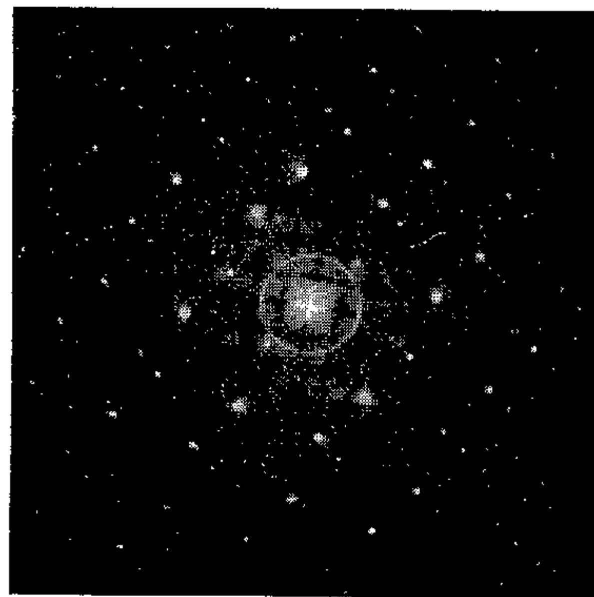


Fig. 3.

Fig. 1. — Dispositif d'amincissement électrolytique.

Fig. 3. — Spectre de microdiffusion d'un uranium laminé et recristallisé. Amincissement dans l'électrolyte phosphorique.

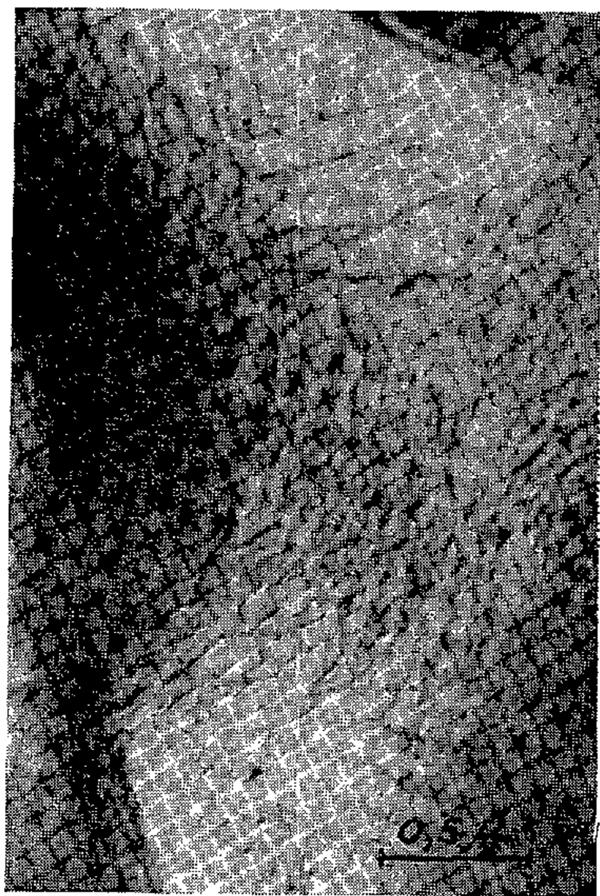


Fig. 2.

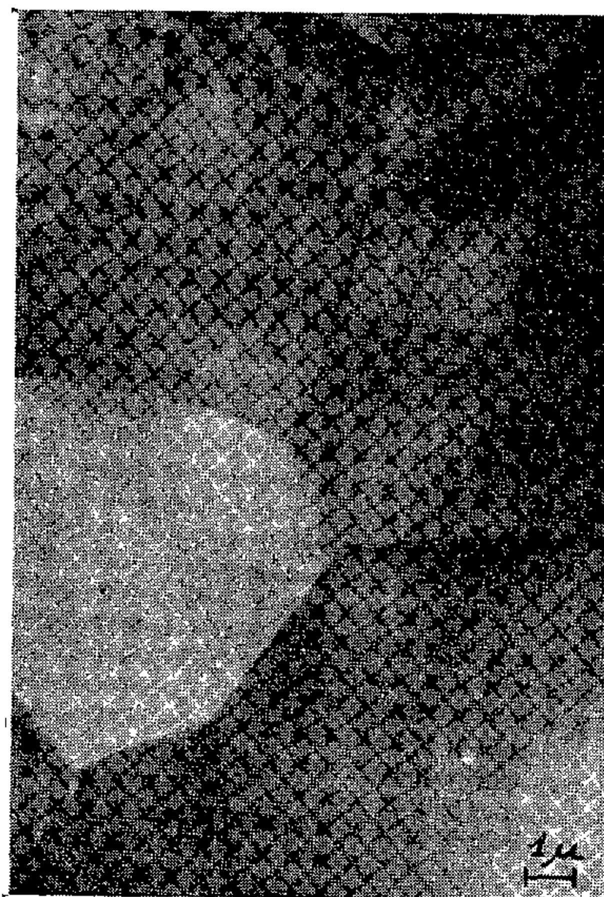


Fig. 4.

Fig. 2. — Magnésium laminé (G × 30 000).

Fig. 4. — Uranium laminé et recristallisé. Amincissement dans l'électrolyte phosphorique.

est facile à apprécier, car la surface reste constamment observable et l'électrolyse peut être reprise à tout moment. Les meilleures plages se situent vers les bords, et il n'est pas rare que des fragments d'épaisseur convenable se détachent et puissent être récupérés, comme dans la

technique d'amincissement sur appareil semi-automatique ([2]). Le lavage s'effectue par plusieurs passages successifs dans l'eau puis dans l'alcool pur.

Remarques. — 1. Vis-à-vis du dispositif de la cathode à pointe de Bollmann ([3]) la présence du tube-enveloppe et sa mobilité permettent de régler la distance minimale entre les électrodes, d'agiter le bain et d'agir à tout instant sur la répartition du champ électrique. Il faut préciser que le diamètre de ce tube doit assurer le dégagement aisé des gaz cathodiques, et que son ouverture est nettement plus petite que la largeur du ruban.

2. Bien que l'échauffement de l'anode soit déjà limité par l'agitation et la faible valeur de l'intensité du courant — comprise entre 20 et 80 mA/cm^2 — il est avantageux, surtout pour l'uranium et le zirconium très sensibles à l'oxydation, d'augmenter le volume du bain, de maintenir sa température vers $+ 5^\circ$ C et de déplacer la cathode par passes très brèves largement espacées dans le temps.

3. Quand l'épaisseur de départ est très faible ($\leq$ 0,01 mm) les lames minces sont de meilleure qualité et s'obtiennent plus aisément, d'où l'intérêt d'un préamincissement assez poussé, d'ailleurs réalisable avec les mêmes moyens. Toutefois, la tension et éventuellement la composition de l'électrolyte seront modifiées afin d'augmenter la vitesse de dissolution.

Résultats. — Les figures 2 et 4 fournissent un exemple d'images électroniques. Les feuilles minces d'uranium s'oxydent très vite à l'air mais restent stables pendant plusieurs heures au sein de l'électrolyte refroidi. Néanmoins, et comme dans les travaux antérieurs ([4]), il n'a pas été possible d'obtenir des images pour lesquelles le diagramme de diffraction ne révèle la présence d'oxyde (anneaux continus au centre de la figure 3). D'autre part, nous avons observé qu'on pouvait par chauffage au moyen du faisceau provoquer la transformation plus ou moins complète du métal en UO_2 ou UC.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) P. M. Kelly et J. Nutting, *J. Inst. Metals*, 87, 1958-1959, p. 385.

(2) P. Mirand et A. Saulnier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1688.

(3) W. Bollmann, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1588.

(4) A. Saulnier et P. Mirand, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2351; J. Silcox, *IVe Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 1958; Springer-Verlag, Berlin, 1959, p. 552.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Générateur d'impulsions rectangulaires alternatives.* Note (*) de M. **Christian Maizières**, transmise par M. Louis Néel.

Deux thyratrons associés en parallèle inverse sont rendus successivement conducteurs pendant un court intervalle de temps au voisinage du maximum de chaque alternance de la tension sinusoïdale d'alimentation. Aux bornes du récepteur inséré entre la source et les deux tubes, on dispose alors d'impulsions de tension rectangulaires alternatives, d'amplitude et de durée réglables.

Principe de l'appareil. — Une source d'impédance interne négligeable, de tension sinusoïdale u d'amplitude U_m réglable, alimente le circuit d'utilisation Z en série avec deux thyratrons Th_1 et Th_2 associés en parallèle inverse (*fig.* 1).

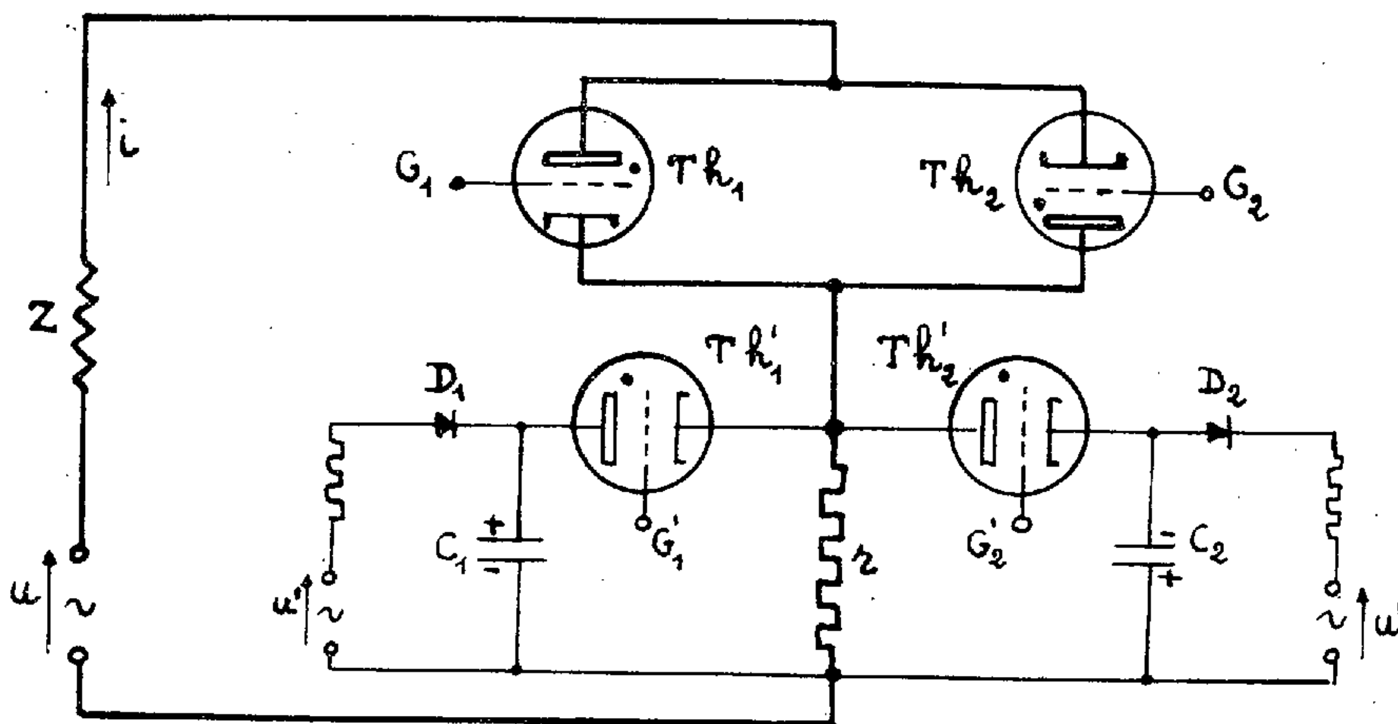


Fig. 1.

Les grilles G_1 et G_2 sont polarisées par des impulsions de tension très brèves, déphasées entre elles de 180°, superposées à une tension continue négative. Les amorçages respectifs des tubes Th_1 et Th_2 se produisent, au cours de chaque période T de u, aux instants t_1 et t_2 (*fig.* 2).

Leurs extinctions aux instants t'_1 et t'_2 s'obtiennent en rendant brusquement négative la tension entre anode et cathode. A cet effet on provoque à travers le thyratron auxiliaire Th'_1 (ou Th'_2) la décharge d'un condensateur (C_1 ou C_2) de capacité C sur une résistance de très faible valeur r en série avec le récepteur Z. La polarisation des grilles G'_1 et G'_2 est réalisée de la même façon que précédemment.

La charge des condensateurs s'effectue sous une même tension sinusoïdale u', en opposition de phase avec u, à travers une résistance en série avec un redresseur (D_1 ou D_2).

Si Z est une résistance pure R, on dispose aux bornes de celle-ci, d'impulsions alternatives à flancs verticaux, de durée $\theta = t'_1 - t_1 = t'_2 - t_2$. Pour $\theta/T \leq 0{,}05$ et $t_1 + t'_1 = T/2$, les impulsions sont rectangulaires avec une excellente approximation; en négligeant la chute de tension dans r, elles ont pour amplitude : $U_m - a$, a tension d'arc de Th_1 et Th_2 supposée constante.

Circuit d'extinction des thyratrons Th_1 *et* Th_2. — Deux conditions sont à satisfaire :

1° Pour que l'impulsion de sortie présente un flanc terminal vertical, l'intensité du courant i dans le thyratron principal doit s'annuler brusquement dès l'amorçage du tube auxiliaire.

2° A la fin du temps de désionisation τ des thyratrons principaux, leur tension entre anode et cathode doit encore être inférieure à la tension d'arc a.

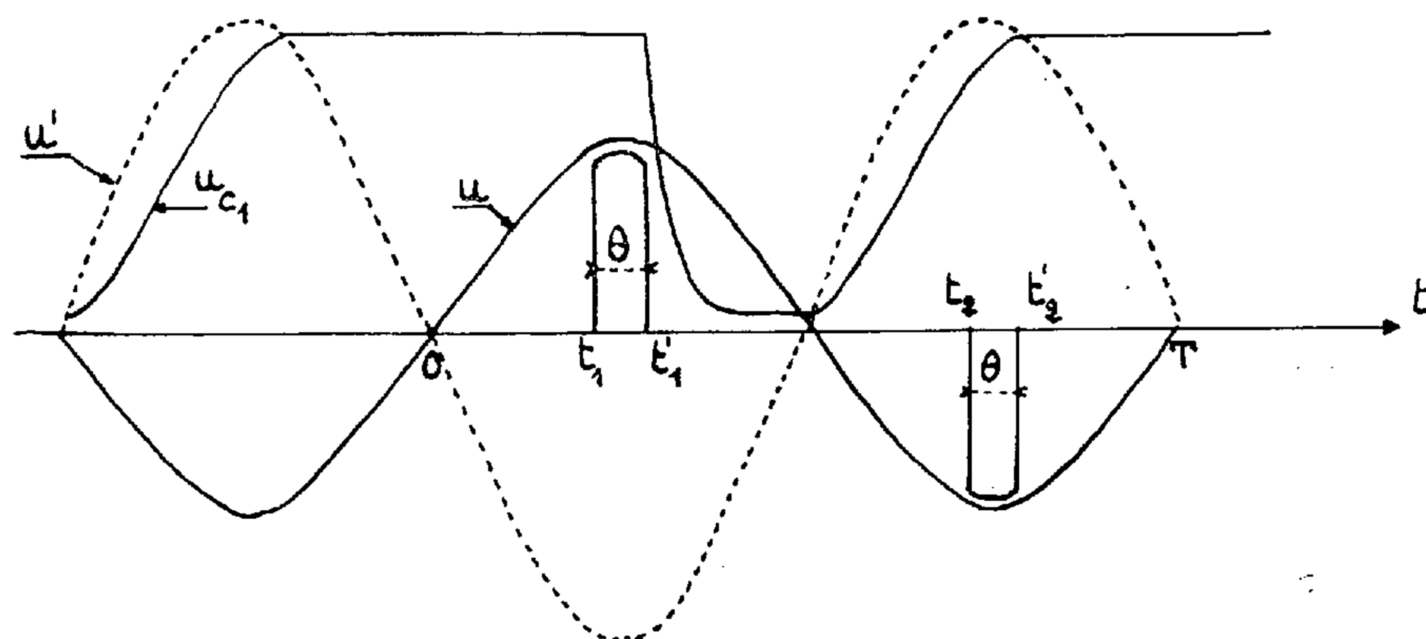


Fig. 2.

Si le récepteur est une résistance pure R, ces conditions deviennent

(1) $$E_0 - a' > U_m - a,$$

(2) $$E_0 - a' > (U_m - a)\exp\frac{\tau}{Cr};$$

E_0, tension de charge finale des condensateurs;
a', tension d'arc des thyratrons Th'_1 et Th'_2.

La seconde condition entraîne la première.

Si Z *est une résistance inductive* d'éléments R et L, il convient de la shunter par une résistance ρ pour que le temps de décroissance de l'impulsion principale soit négligeable.

Les conditions précédentes deviennent

(1) $$E_0 - a' > \left(1 + \frac{1}{1 + r\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{R}\right)}\frac{\rho}{R}\right)(U_m - a),$$

(2) $$E_0 - a' > \left[1 + \frac{1}{1 + r\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{R}\right)}\frac{\rho}{R}\exp\left(-\frac{R+\rho}{L}\tau\right)\right](U_m - a)\exp\frac{\tau}{Cr}.$$

Choix des éléments r et C. — Afin de ne pas déformer les impulsions de sortie, r est choisie très faible; toutefois son choix, lié à celui de C, E_0 et des thyratrons Th'_1 et Th'_2 tient compte des impératifs suivants :

1° La tension E_0 vérifie les inégalités (1) et (2).

2° Les thyratrons Th'_1 et Th'_2, compte tenu de leur temps de désionisation, sont éteints lorsque les redresseurs D_1 et D_2 deviennent à nouveau conducteurs.

3° Les courants moyen et de pointe traversant les tubes Th'_1 et Th'_2 sont inférieurs aux maximums tolérables.

Puissance du générateur. — Nous la définissons par la puissance P fournie à un récepteur ohmique de résistance minimale R_1.

En désignant par I_m la valeur maximale admissible du courant de crête des thyratrons principaux et en négligeant a,

$$R_1 = \frac{U_m}{I_m} - r \qquad \text{et} \qquad P = R_1 I_m^2 \left(\frac{\theta}{T} + \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi \frac{\theta}{T} \right).$$

Choix de la résistance ρ. — Les quantités E_0, r, C, a, a' et τ constituent les caractéristiques invariables du générateur. La vérification des conditions (1) et (2) ne dépend donc plus, pour un récepteur inductif donné, que des valeurs de la résistance ρ et de l'amplitude U_m.

L'inégalité (1) est d'autant mieux satisfaite que la résistance ρ est plus voisine de sa limite inférieure $\rho_1 = RR_1/(R - R_1)$; néanmoins la seconde condition entraîne la première tant que ρ reste inférieure à une certaine valeur déterminable graphiquement.

Réalisation. — Nous avons construit à l'aide de quatre thyratrons 2D21 un générateur pour lequel : $E_0 = 200$ V, $C = 7\ \mu F$, $r = 40\ \Omega$, $0 < U_m < 100$ V, puissance instantanée : 40 W environ. Le sommet des impulsions de sortie est toutefois légèrement perturbé par des oscillations dues au bruit des thyratrons.

On peut régler indépendamment la durée des impulsions positives et négatives et leur angle de retard γ par rapport à la tension u. Pour des impulsions de courte durée, leur amplitude est sensiblement égale à $U_m \sin \gamma - a$.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le diagramme d'un moteur asynchrone à collecteur.* Note (*) de MM. **Max Teissie-Solier** et **Paul Pouts**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent diverses propriétés mises en évidence lors de l'analyse du diagramme d'un moteur shunt à collecteur à double alimentation.

Dans le moteur triphasé shunt à double alimentation, un transformateur de couplage rotor-réseau fournit aux phases du rotor un système de tensions triphasées équilibrées. L'ensemble collecteur-balais assure la liaison entre deux circuits parcourus par des courants de pulsations différentes ω et $g\omega$. Il est toujours possible de définir un déphasage entre deux grandeurs périodiques de ce système car tensions et courants engendrent des phénomènes qui ont même fréquence par rapport à un point fixe de l'espace.

Il est usuel de négliger l'influence des variations de charge sur la tension délivrée par le transformateur. Par suite, lorsque le rapport de transformation et la position des balais sont fixés, les tensions appliquées au rotor ont un module constant et un déphasage invariable par rapport à l'origine des phases V_1. Suivant les valeurs choisies pour ces paramètres, les caractéristiques de ce montage s'écarteront plus ou moins de celles du même moteur dont le rotor serait en court-circuit.

Avec les notations classiques, les équations s'écrivent

$$V_1 = r_1 I_1 + j\mathcal{L}_1 \omega I_1 + j\mathcal{M} \omega I_2,$$
$$-V_2 = r_2 I_2 + j\mathcal{L}_2 g\omega I_2 + j\mathcal{M} g\omega I_1$$

Pour construire le diagramme (γ) relatif à un fonctionnement hypersynchrone ou hyposynchrone, on considère les éléments suivants (*fig.* 1) :

Point $g = 0$:

$$I_{1_0} = \overrightarrow{OM_0} = \frac{V_1}{r_1 + j\mathcal{L}\omega} + j\frac{\mathcal{M}\omega}{r_1 + j\mathcal{L}_1\omega}\frac{V_2}{r_2};$$

Point $g = \infty$:

$$I_{1_\infty} = \overrightarrow{OM_\infty} = \frac{V_1}{r_1 + jN_1\omega};$$

$N_1 = \mathcal{L}_1 - (\mathcal{M}^2/\mathcal{L}_2)$ est l'inductance des fuites totales ramenée au stator.

Si l'on évalue les vecteurs $\overrightarrow{MM_0}$ et $\overrightarrow{MM_\infty}$ M étant un point de fonctionnement quelconque, on obtient

$$\overrightarrow{MM_\infty} = \frac{\overrightarrow{MM_0}}{g\omega}\,\frac{-r_1 r_2 \mathcal{M}^2\omega + jr_2(r_1^2\mathcal{L}_2 + N_2\mathcal{L}_1^2\omega^2)}{(r_1\mathcal{L}_2)^2}.$$

L'angle $\widehat{M_0 M M_\infty}$ est défini par sa tangente

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{r_1^2\mathcal{L}_2 + N_2\mathcal{L}_1^2\omega^2}{-r_1\mathcal{M}^2\omega}.$$

Il apparaît ainsi que cet angle est indépendant de la résistance rotorique r_2 et de la tension V_2.

Si nous considérons maintenant un axe parallèle à la tangente en M_∞ au diagramme, nous pourrons écrire :

$$G_0 G = \frac{MM_0}{MM_\infty} G_0 M_\infty = kg G_0 M_\infty = Kg.$$

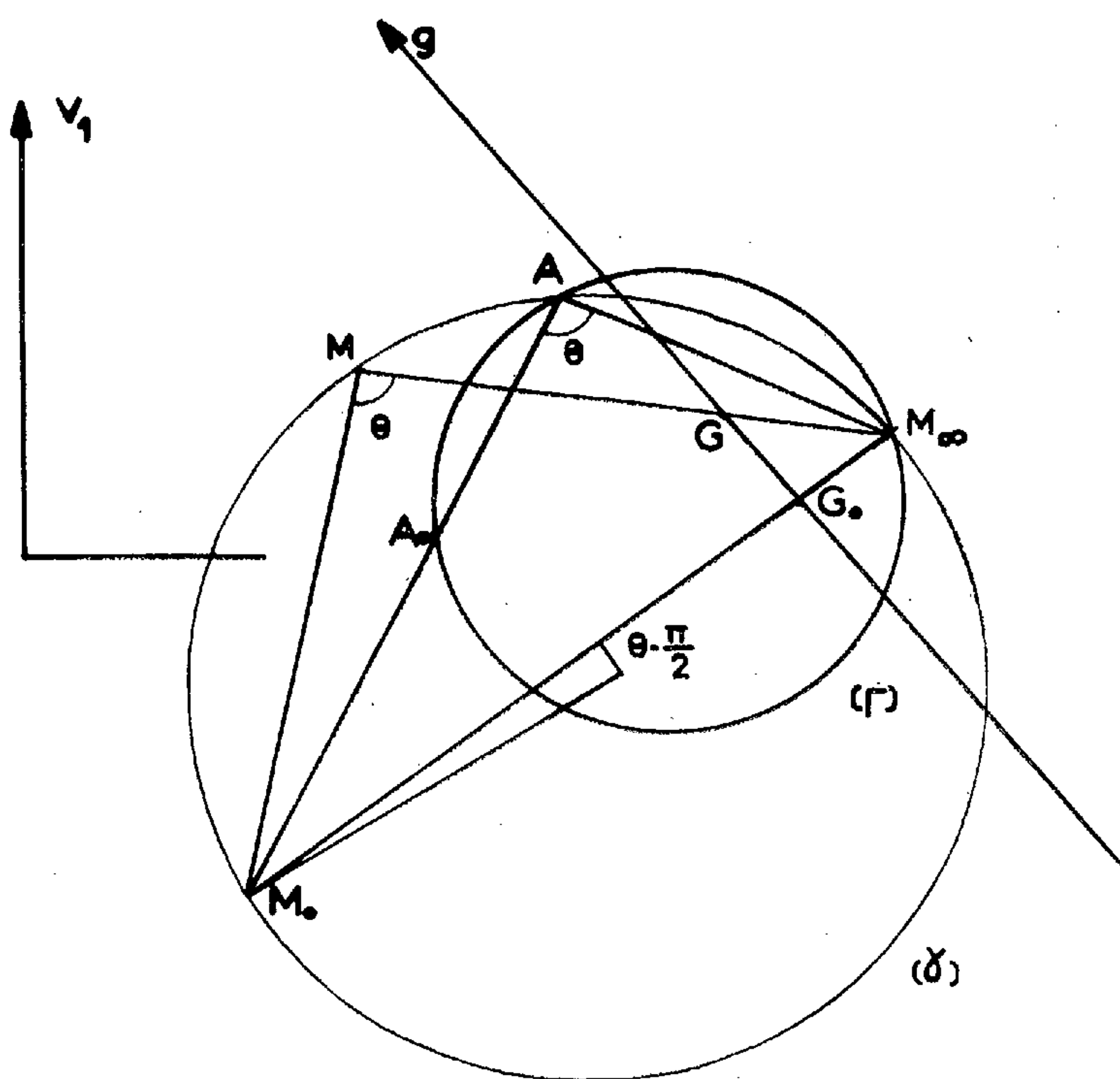


Fig. 1.

L'échelle des glissements est également indépendante de la tension V_2.

Le diagramme (Γ) des fonctionnements asynchrones correspond au cas particulier $V_2 = 0$. Le point M_0 vient alors en A_0 défini par

$$\overrightarrow{OA_0} = \frac{V_1}{r_1 + j\mathcal{L}_1\omega}.$$

Ces propriétés remarquables conduisent aux conclusions suivantes :

A. *Construction des diagrammes hypersynchrone et hyposynchrone.* — Le vecteur $\overrightarrow{OM_\infty}$ et l'angle θ sont invariables. Il suffit donc pour déterminer le diagramme de placer le point M_0 dont la position dépend de la tension V_2.

Si l'on a construit auparavant le cercle des fonctionnements asynchrones (Γ) on pourra se dispenser de rechercher la valeur de l'angle θ. Un diagramme quelconque sera obtenu à partir des trois points particuliers suivants : le point M_∞, le point M_0 relatif à la tension V_2 et le point A intersection de la droite $M_0 A_0$ et du cercle (Γ).

B. *Echelle des glissements.* — Si les axes des glissements relatifs aux différents diagrammes sont tous construits à la même distance du point M_∞, leurs échelles seront identiques.

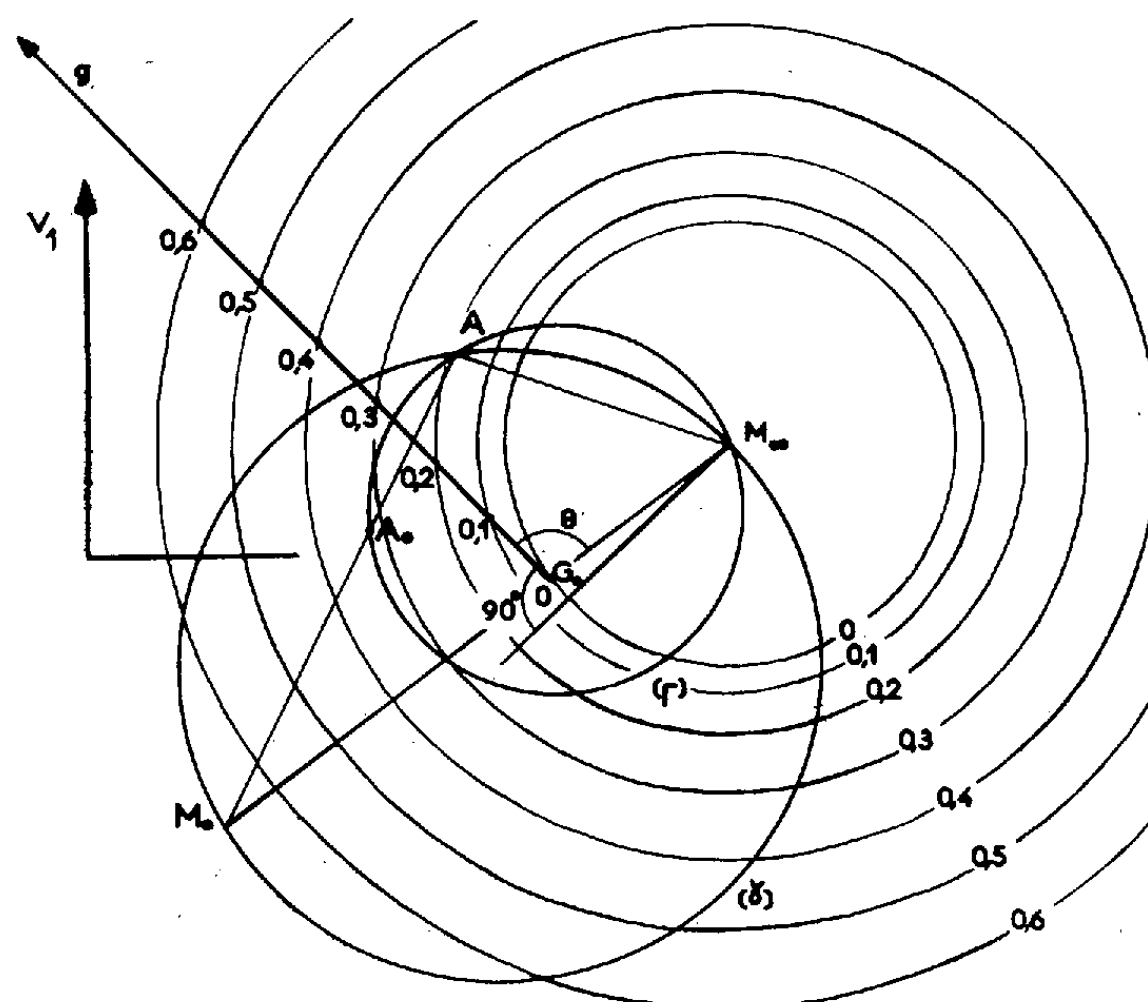


Fig. 2.

Pour étudier plusieurs diagrammes, il est utile de tracer des cercles centrés en M_∞ qui fixeront immédiatement la graduation de l'axe des glissements (*fig.* 2). Cet axe passera par l'intersection du cercle $g = 0$ et de la droite $M_0 M_\infty$. On remarquera qu'il fait avec cette droite l'angle θ constant.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H. 2, rue des Écoles, Toulouse, Haute-Garonne.)

SPECTROGRAPHIE. — *Étude de l'influence de quelques anions en spectrographie d'émission sur solution.* Note (*) de MM. **Guy Baudin** et **Michel Soustelle**, transmise par M. Louis Néel.

L'influence des anions en spectrographie sur solution a été étudiée dans le cas de mélanges sulfonitriques et nitrochlorhydriques. On montre que le rapport des intensités des raies du fer et du germanium varie de manière importante avec la proportion des anions. On en déduit les règles à observer lors d'un dosage.

Il n'est pas rare, lors d'une analyse spectrographique, d'être en présence d'un produit non comparable aux étalons disponibles. La mise en solution permet alors de résoudre le problème, les étalons étant faciles à préparer.

L'attaque est fréquemment réalisée par un mélange d'acides (sulfonitrique, eau régale, etc.). Si les proportions des deux acides sont connues au départ, elles ne le sont généralement pas dans la solution finale, soit en raison de l'addition d'un seul des deux réactifs en cours d'attaque, soit par suite d'une décomposition avec dégagement gazeux (NO, etc.) ou d'une volatilité plus grande de l'un de ceux-ci.

Le but de cette étude est de déceler l'effet produit par une variation du rapport des deux anions sur les courbes de dosage du fer, dans le cas de solutions sulfonitriques et nitrochlorhydriques. Les conditions spectrographiques sont identiques à celles décrites dans une Note précédente ([1]). Le germanium est utilisé comme référence interne. Les raies utilisées pour la densitométrie sont Fe = 3 037 Å et Ge = 3 039 Å. Les solutions sont étudiées a pH constant égal à 1. Nous exprimerons, dans celles-ci, les proportions des deux acides, par les rapports de leurs masses :

$$\frac{H_2SO_4}{HNO_3} \quad \text{ou} \quad \frac{HCl}{HNO_3} = \frac{P}{100}.$$

Résultats expérimentaux. — *a. Mélange sulfonitrique.* — Nous avons préparé des solutions à 50, 75, 100 et 150 γ par millilitre de fer à partir du sulfate $FeSO_4, 7\,H_2O$ et y avons ajouté une quantité déterminée d'acide nitrique. La solution est ensuite amenée à pH 1 avec de l'eau, puis étendue au volume final avec une solution de même pH et de même rapport P. Nous avons pris P = 5, 10, 20 et 50. La figure 1 montre les résultats obtenus.

b. Mélange HNO_3-HCl. — Les solutions sont préparées à partir du chlorure $FeCl_3, 6\,H_2O$ suivant la même technique que précédemment. Toutefois, les déviations étant plus importantes, nous avons simplement étudié les cas P = 5, 10 et 20. Les résultats sont donnés par la figure 2. On voit que les droites de dosage se déplacent parallèlement à elles-mêmes quand le rapport P varie. Si l'on pose pour équation de ces droites :

$$\log\frac{I_{Fe}}{I_{Ge}} = \log A + n_{Fe}\log[Fe] \quad ([Fe], \text{ concentration en fer}).$$

n_{Fe} reste donc constant tandis que A varie avec P. Les courbes des figures 1 et 2 permettent de tracer les courbes $\log A = f(P)$. On constate que ce sont des droites d'équations :

$\log A = 0{,}0192.P - 1{,}183$ dans les mélanges sulfonitriques;
$\log A = 0{,}027.P - 1{,}183$ » » » nitrochlorhydriques.

Essais d'interprétation. — Dans le cas de l'arc, il est généralement admis que l'effet d'anions est principalement dû aux différences de volatilité des sels formés. Dans le cas de l'étincelle, cette explication n'est pas valable puisqu'il ne s'agit pas d'un phénomène de distillation. Seules pourraient être envisagées des variations de température dues aux diffé-

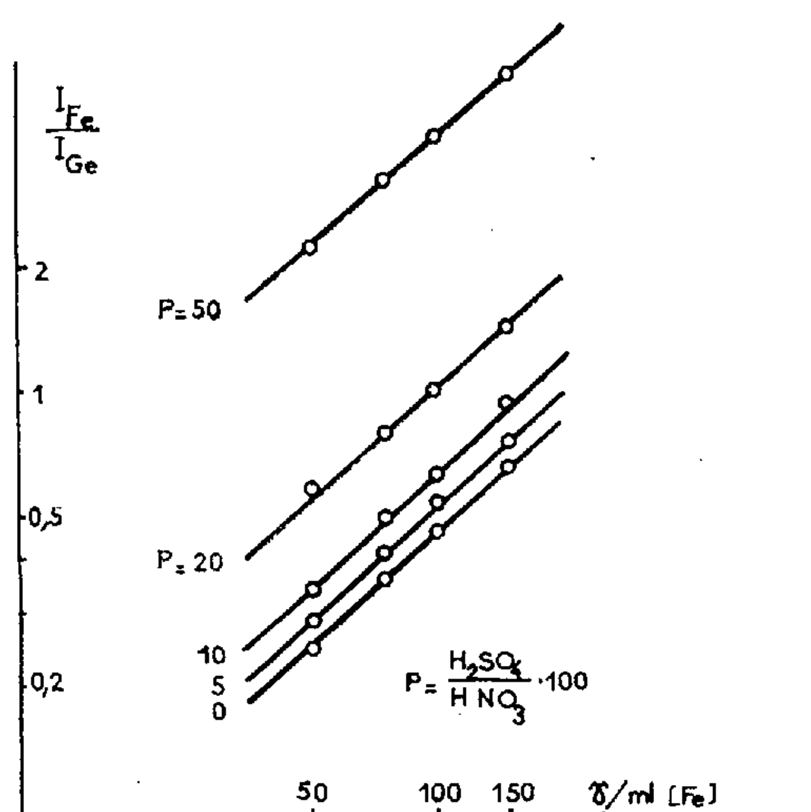


Fig 1

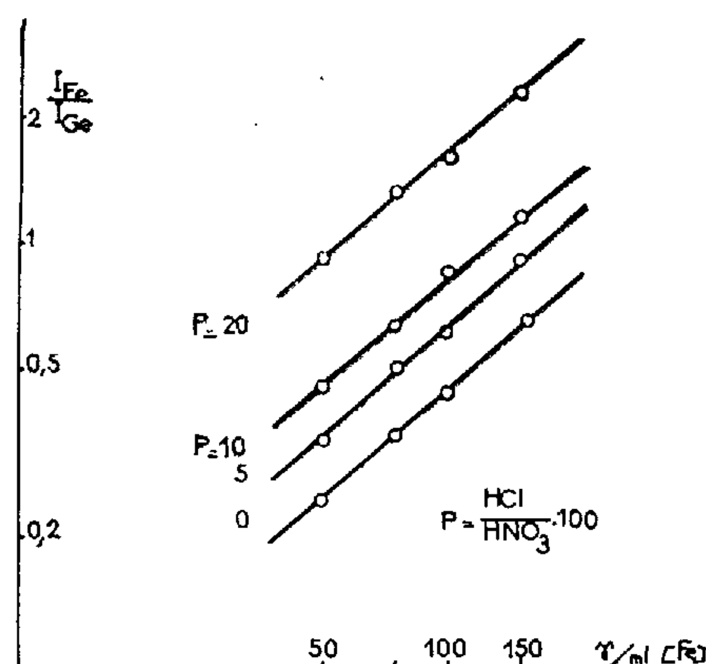


Fig 2

rences des chaleurs de volatilisation et de décomposition. Il est cependant probable que cette influence est faible. En effet, si l'on tient compte des chaleurs de vaporisation et de dissociation des acides HNO_3, HCl, H_2SO_4 et H_3PO_4, on calcule aisément que, à pH 1, le rapport d'intensités I_{Fe}/I_{Ge} devrait croître dans l'ordre $HNO_3 + HCl$, $HNO_3 + H_2SO_4$, $HNO_3 + H_3PO_4$ En réalité pour 100 γ par millilitre de fer, ces rapports valent :

pour HNO_3	0,45
» $HNO_3 + HCl$ (P = 5)	0,62
» $HNO_3 + H_2SO_4$ (P = 5)	0,56
» $HNO_3 + H_3PO_4$ (P = 5)	0,46

Plus importante est certainement l'influence de la composition du milieu gazeux dans lequel se produit l'excitation, composition qui varie avec P. De ce fait, le coefficient d'ionisation de ce gaz est modifié et il en résulte une variation d'intensité des raies différente pour chacun des éléments (²). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé l'étincelage d'une solution nitrique en présence de chlore. Ce gaz est introduit à la pression atmosphé-

rique dans une cellule scellée ensuite. On trouve, pour une concentration de fer de 75 γ par millilitre :

$$\text{sans chlore : } \frac{I_{Fe}}{I_{Ge}} = 0,36,$$

$$\text{avec chlore : } \frac{I_{Fe}}{I_{Ge}} = 0,56.$$

Cette dernière valeur correspond à une concentration de 8 % de HCl dans la solution. Cette hypothèse est donc la plus vraisemblable.

Conclusion pratique. — Quelle que soit l'explication du déplacement des courbes de dosage quand P varie, on voit que ce déplacement peut conduire à des erreurs importantes si l'on ne respecte pas une valeur déter-

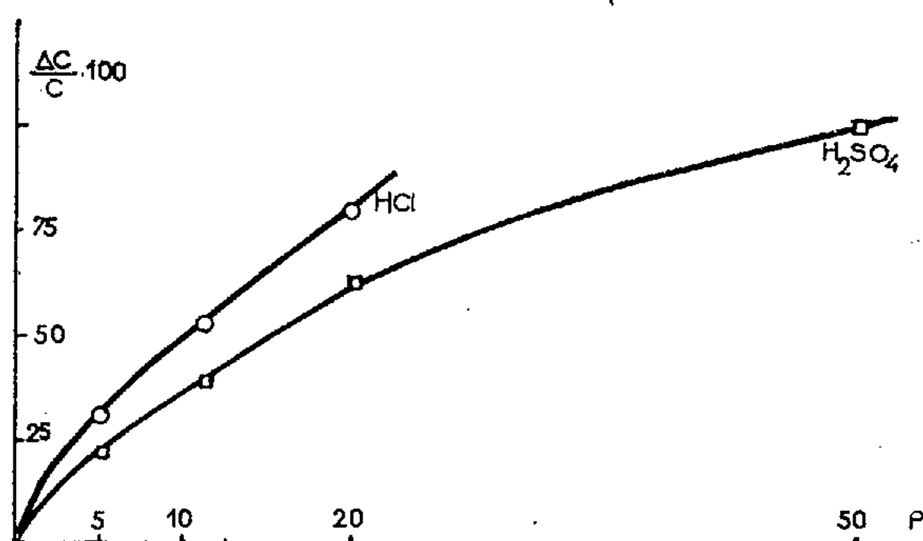


Fig3

minée de P. La figure 3 montre comment varie l'erreur ΔC/C commise sur la teneur en fer en fonction de P. Or, comme il est pratiquement impossible de conduire l'attaque de façon assez reproductible pour aboutir toujours au même rapport P, il faut donc soit, quand c'est possible, employer un seul acide comme réactif d'attaque, soit, si un mélange est nécessaire, évaporer à siccité après attaque et reprendre le résidu par un mélange d'acides bien déterminé.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) G. Baudin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1463.

(2) H. Triche, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 52.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Anisotropie optique d'une vapeur métallique au voisinage d'une raie d'absorption.* Note (*) de MM. **Alain Omont** et **Jean Brossel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On examine quelques conséquences de l'anisotropie du diagramme spatial de rayonnement d'un état atomique non dégénéré.

Le diagramme spatial de rayonnement (ou d'absorption) à partir d'un état atomique *non dégénéré* est en général anisotrope. Nous désirons souligner quelques conséquences de ce fait et en particulier quelques propriétés d'anisotropie optique d'une vapeur métallique au voisinage d'une raie d'absorption constituée par une composante Zeeman isolée : il suffit de se placer dans un champ H_z de quelques milliers de gauss donnant des séparations Zeeman grandes par rapport à la largeur Doppler de la raie.

Les caractères du spectre d'émission sont très familiers, mais les propriétés *d'absorption* de la vapeur dans les mêmes conditions semblent avoir attiré beaucoup moins l'attention, elles se déduisent simplement des caractéristiques précédentes.

Soit θ l'angle entre H_z et la direction d'observation. Envisageons le cas d'une structure Zeeman à trois composantes (par exemple la raie de résonance 2 537 Å d'un isotope pair du mercure). Le coefficient d'absorption d'une composante π variera comme $K \sin^2 \theta$ et celui d'une composante σ comme $(K/2)(1 + \cos^2\theta)$.

Les effets de cette anisotropie d'absorption sont nombreux.

a. Nous avons réalisé l'expérience suivante avec l'isotope ^{202}Hg du mercure; une source contenant cet isotope et placée en champ nul émet une longueur d'onde λ qui coïncide avec celle de la composante π (non déplacée) pour une valeur quelconque du champ H_z. La lumière émise par cette source est envoyée sur une cuve à absorption contenant ^{202}Hg placée dans un champ H_z perpendiculaire au faisceau lumineux. Ce champ de 2 000 gauss produit par un aimant permanent est suffisant pour séparer les composantes $\pi(\lambda)$ et $\sigma(\lambda \pm \Delta\lambda)$. Les vibrations parallèles à H_z sont seules absorbées pour la longueur d'onde λ. Si l'épaisseur optique de la vapeur est suffisante, la lumière λ transmise est complètement polarisée : son vecteur électrique vibre perpendiculairement à H_z. La cuve absorbante se comporte comme un nicol pour cette longueur d'onde. Le dispositif n'est efficace que dans un domaine de longueurs d'onde $\delta\lambda$ égal à la largeur de la raie d'absorption de la cuve, qui peut atteindre plusieurs largeurs Doppler aux tensions de vapeur assez fortes. Pour éprouver l'efficacité de ce polariseur, il faut que la source émette une raie dont la largeur est faible par rapport à $\delta\lambda$. En prenant comme source une lampe de résonance optique,

nous avons trouvé que la lumière transmise avait une intensité 18 fois plus grande pour les vibrations perpendiculaires à H_3 que pour celles parallèles à H_3 (la dépolarisation résiduelle étant sans doute due à la fenêtre de sortie de la cuve). Des polariseurs de ce type peuvent être très utiles quand on opère avec des raies de résonance qui tombent dans des régions spectrales ou l'optique conventionnelle de polarisation est mal adaptée ou n'existe pas. Un cas typique est celui du pompage optique ([1]) où l'on utilise les raies de résonance pour provoquer l'orientation de la vapeur; dans l'ultraviolet, les prismes polariseurs sont très absorbants et leurs caractéristiques géométriques imposent des limitations considérables dans l'ouverture des faisceaux. Le dispositif précédent n'a pas ces inconvénients et doit permettre de gagner beaucoup sur l'intensité lumineuse. On peut l'utiliser chaque fois qu'il existe une composante π non déplacée.

b. Si l'on envoie à la fois sur un tel filtre les longueurs d'onde π et σ (λ et $\lambda' = \lambda \pm \Delta\lambda$) elles seront absorbées de façon différente (pour $\theta = \pi/2$, les coefficients d'absorption seront K et K/2). Lorsque les tensions de vapeur sont suffisantes, le phénomène de diffusion multiple devient important. Mais, en champ fort, il s'effectue de façon indépendante sur les composantes π (λ) et σ (λ'). Le calcul montre ([2]) qu'on doit s'attendre à ce que les temps d'emprisonnement soient différents pour les composantes π et σ et cette différence résulte de l'anisotropie des coefficients d'absorption.

c. Observation de la lumière de résonance optique. — Contrairement à ce qui se produit en champ faible ([3]), la diffusion multiple en champ fort ne peut provoquer aucune dépolarisation de la lumière de résonance optique. On observe cependant une dépolarisation, aux fortes tensions de vapeur, due aux collisions entre atomes de la vapeur. La lumière de résonance émise par une cellule, placée dans un champ fort et excitée en lumière π (λ) par exemple, est donc partiellement dépolarisée. Il est clair que la réabsorption par les atomes mêmes de la vapeur est différente pour les composantes π et σ, pour une direction d'observation donnée. On trouve donc expérimentalement ([2]) que le taux de polarisation mesuré de la lumière de résonance dépend de façon critique des conditions géométriques de l'illumination et de l'observation. Il en est ainsi en champ faible mais pour de tout autres raisons ([3]).

En particulier, lorsque les collisions sont très nombreuses et égalisent les populations entre les sous-niveaux Zeeman de l'état excité, la lumière réémise devrait être complètement dépolarisée. On trouve que même avec une excitation π la lumière qui sort de la cellule dans la direction $\theta = \pi/2$ présente un large excès de la polarisation σ, résultat paradoxal à première vue, mais dû au fait que, dans la direction d'observation, les vibrations π sont plus fortement absorbées par la vapeur, que les vibrations σ.

d. La dépendance angulaire des coefficients précédents peut trouver une application intéressante dans le cas d'un milieu émissif (laser) où règne

une inversion de populations entre l'état fondamental et l'état excité. Les *coefficients d'amplification* auront alors la même dépendance angulaire que celle envisagée ici. La situation sera particulièrement intéressante près du seuil d'auto-oscillation; il doit résulter de ce phénomène une *directivité* prononcée de l'émission.

Les phénomènes précédents, décrits dans le cas d'une vapeur placée dans un champ magnétique fort se retrouveront en l'absence de champ pour les raies de fluorescence d'un ion paramagnétique dans un cristal où la dégénérescence des niveaux est partiellement levée par le champ cristallin.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) A. KASTLER, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 225.

(2) A. OMONT, *Thèse de 3e Cycle*, Paris, 1961.

(3) N. ROLLET, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 240.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude du niveau de* 6,33 MeV *de* ^{15}N *par la réaction* $^{14}N(d, p)^{15}N$. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Pierre Fintz**, **Gabriel Bassompierre** et **André Gallmann**, présentée par M. Louis de Broglie.

La mesure de la distribution angulaire de protons allant au niveau de 6,33 MeV de ^{15}N et celle de corrélations angulaires $p-\gamma$ passant par ce même niveau, conduisent à l'attribution de la valeur $J = 3/2^-$ pour le moment angulaire et la parité de ce niveau.

Différents auteurs ont étudié les distributions angulaires des protons de la réaction $^{14}N(d, p)^{15}N$. A $E_d = 9$ MeV, Green et Middleton (1) ont, entre autres, fait ces mesures pour le groupe de protons aboutissant au niveau de 6,33 MeV de ^{15}N pour des angles d'émission allant de 5 à 55°; Warburton et McGruer (2) ont étudié ce même niveau à $E_d = 14,8$ MeV entre 0 et 90°. Ces auteurs ont analysé leurs résultats expérimentaux par la théorie du « stripping » de Butler (3) et ont ainsi été amenés à attribuer la valeur $l_n = 1$ au moment orbital du neutron capturé. Préalablement, Gibson et Thomas (4) avaient déjà mesuré la distribution angulaire de ce même groupe de protons entre 15 et 165° à une énergie de bombardement de 7,9 MeV. Ces mesures permettent d'attribuer au niveau de 6,33 MeV la parité négative, mais ne donnent pour le moment angulaire de ce niveau que la limite $J \leq 5/2$.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de préciser la valeur du moment angulaire par l'étude de corrélations angulaires $p-\gamma$. Nous avons travaillé à deux énergies de bombardement : à $E_d = 1,3$ MeV (Cockcroft-Walton) et $E_d = 4,5$ MeV (Van de Graaff). La cible utilisée, 100 μg/cm² d'azote sur support de tantale, nous a été fournie par l'Atomic Energy Research Establishment, Harwell. Les circuits électroniques étaient analogues à ceux déjà décrits précédemment (5). La détection des protons se faisait à l'aide d'un scintillateur plastique, type NE 102, de 0,8 mm d'épaisseur et 10 mm de diamètre, monté directement avec de la graisse de silicone sur un photomultiplicateur RCA 6342. Un cristal de NaI (Tl) de 2″ × 2″ détectait les rayonnements γ.

Dans une étude préliminaire, nous avons mesuré les distributions angulaires du groupe de protons allant au niveau de 6,33 MeV de ^{15}N à $E_d = 1,3$ MeV et à $E_d = 4,5$ MeV. Le résultat de ces mesures est donné par la figure 1. On voit qu'à $E_d = 4,5$ MeV, la distribution expérimentale est fortement pointée vers l'avant avec un maximum vers 20°. Même à plus basse énergie de bombardement ($E_d = 1,3$ MeV) il existe un pic assez net vers 30°. L'analyse de ces courbes de distributions angulaires par la théorie du « stripping » de Butler (3) conduit aussi à l'attribution de la valeur $l_n = 1$ pour le moment orbital du neutron capturé. Nous confirmons

ainsi que le niveau de 6,33 MeV de ^{15}N est de parité négative et de moment angulaire $J \leq 5/2$.

Dans la mesure des corrélations angulaires, le détecteur des protons faisait un angle θ_p avec la direction du faisceau de deutons incidents. Nous nous sommes placés dans la région du maximum des distributions angulaires et avons choisi $\theta_p = 30^o$ à $E_d = 1,3$ MeV (*fig.* 1 *a*) et $\theta_p = 20^o$ à $E_d = 4,5$ MeV (*fig.* 1 *b*). Aux deux énergies de bombardement, les corrélations angulaires ont été mesurées : 1° dans un plan perpendiculaire à la direction de recul du noyau et 2° dans le plan $d - p$. Dans le premier cas, elles sont isotropes, à ± 4 % à 1,3 MeV et à ± 3 % à 4,5 MeV. Ces résultats permettent d'appliquer la théorie des corrélations angulaires du « stripping » (6) aux mesures faites dans le plan $d - p$. La méthode des moindres carrés (7) appliquée à nos points expérimentaux donne les expressions suivantes pour ces corrélations angulaires :

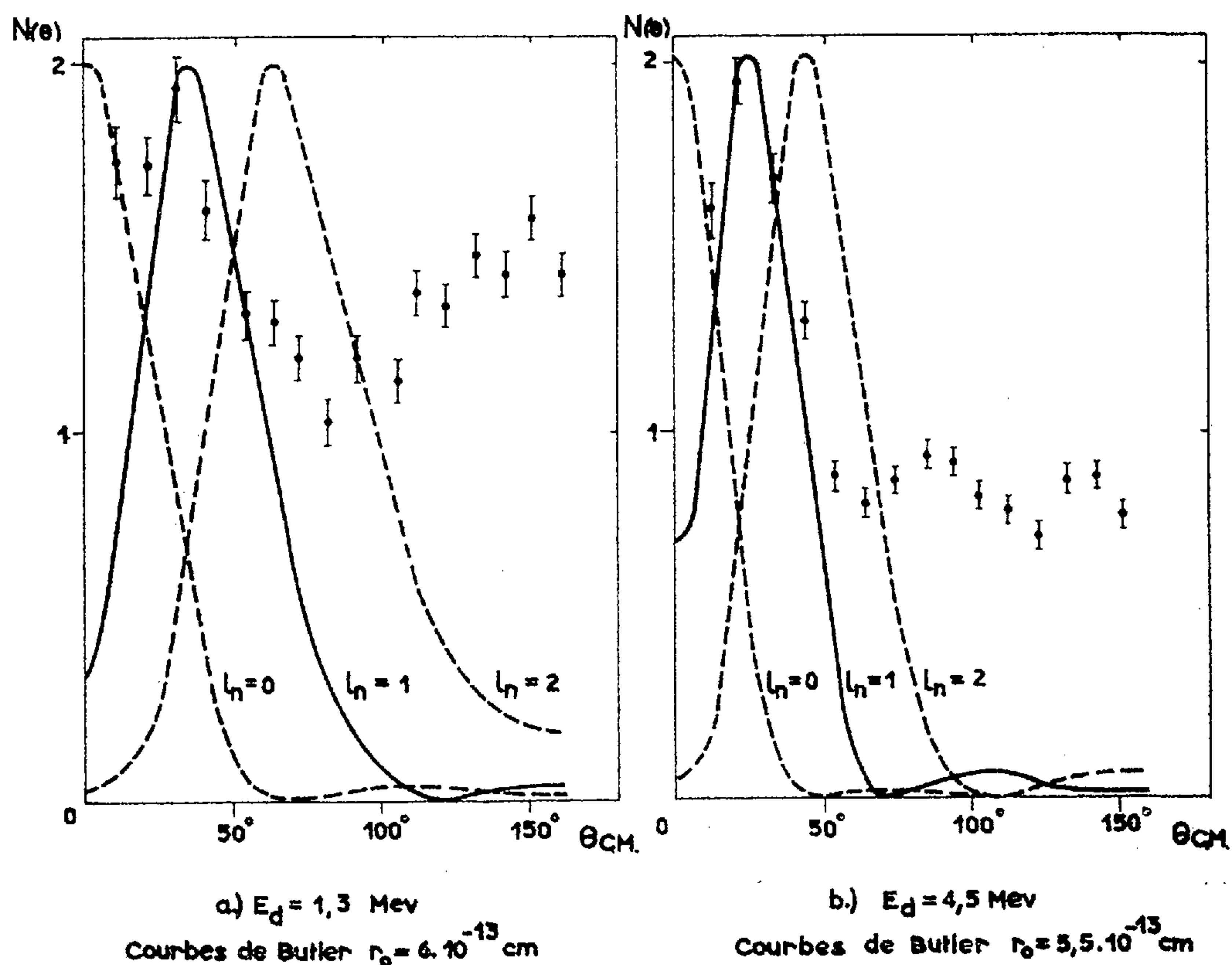


Fig. 1. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 6,33 MeV (Q = 2,28 MeV).

$$W(\theta) = 1 - (0,09 \pm 0,05)\, P_2(\cos\theta) \qquad \text{à} \quad E_d = 1,3 \text{ MeV}$$

et

$$W(\theta) = 1 - (0,13 \pm 0,04)\, P_2(\cos\theta) \qquad \text{à} \quad E_d = 4,5 \text{ MeV}.$$

Étant donné qu'elles ne sont pas isotropes, les seules valeurs possibles pour le moment angulaire du niveau de 6,33 MeV sont 3/2 ou 5/2.

Pour la valeur $J = 5/2^-$ la transition γ de 6,33 MeV se fait par un rayonnement E_2 pur. La corrélation angulaire théorique correspondant à ce cas est de signe contraire à la corrélation angulaire expérimentale (*fig.* 2). Nous excluons donc la valeur $J = 5/2^-$.

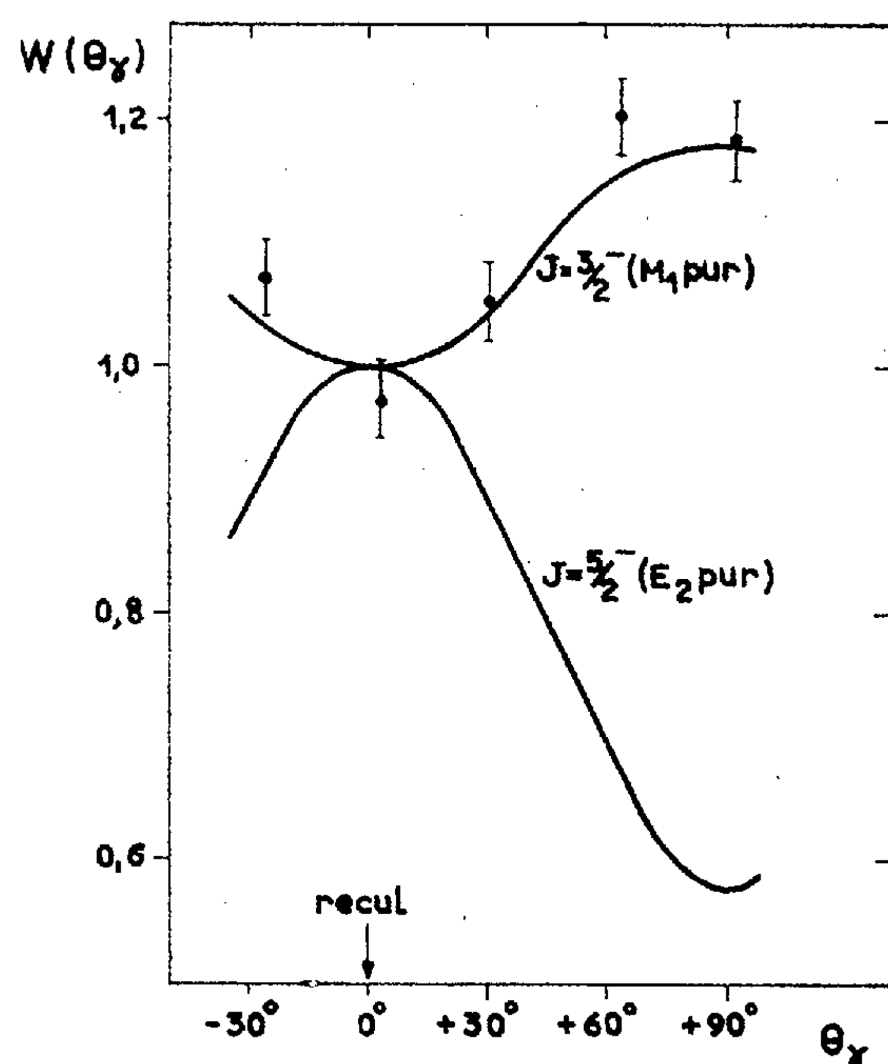


Fig. 2. — Corrélation angulaire $p - \gamma$ dans le plan $d - p$ pour le niveau de 6,33 MeV. Points expérimentaux pour $E_d = 4,5$ MeV.

Pour la valeur $J = 3/2^-$ le rayonnement γ de 6,33 MeV peut être un mélange de rayonnement M_1 (amplitude : 1) et E_2 (amplitude : δ). Une analyse complète montre que la corrélation angulaire expérimentale et la corrélation angulaire théorique sont en accord pour les valeurs suivantes de δ :

$$-0,25 < \delta < +0,16 \quad \text{et} \quad -2,64 < \delta < -1,03.$$

On voit notamment qu'un rayonnement M_1 pur peut expliquer $J = 3/2^-$. Notons que Inglis (8) prévoit la valeur $J = 3/2$ pour ce niveau de parité négative.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) T. S. GREEN et R. MIDDLETON, *Proc. Phys. Soc.*, 69 A, 1956, p. 28.
(2) E. K. WARBURTON et J. N. MCGRUER, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 639.
(3) S. T. BUTLER, *Proc. Roy. Soc. London*, 208 A, 1951, p. 559.
(4) W. M. GIBSON et E. E. THOMAS, *Proc. Roy. Soc. London*, 210, 1952, p. 543.
(5) S. GORODETZKY, M. CROISSIAUX, A. GALLMANN, P. FINTZ, J. SAMUEL et G. BASSOMPIERRE, *Nuclear Physics*, 18, 1960, p. 286.
(6) G. R. SATCHLER, *Proc. Phys. Soc.*, 66 A, 1953, p. 1081.
(7) M. E. ROSE, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 610.
(8) D. R. INGLIS, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 390.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'application du modèle de Van Laar aux systèmes avec démixtion.* Note (*) de M. **Raoul Hagège**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre la manière de calculer les paramètres du modèle de Van Laar, quand on dispose d'une courbe de démixtion. On applique les résultats au système Pb-Zn.

On a démontré [1] la possibilité de définir une classe dite des « alliages binaires de Van Laar » pour un certain nombre de systèmes qui présentent une tendance à la démixtion (il s'agit en général de systèmes dont le diagramme de phases est de type simple à eutectique, cet eutectique ayant une concentration très faible en l'un des deux constituants, tandis que le liquidus le plus long présente un point d'inflexion à tangente assez peu inclinée sur l'axe des titres).

L'expression de l'enthalpie molaire globale du mélange est

$$(1) \qquad \Delta H = \overline{\Delta H}_{\infty} \frac{x(1-x)}{x V_A + (1-x) V_B},$$

où x est la fraction molaire du constituant A et $\overline{\Delta H}_{\infty}$ l'enthalpie molaire partielle de mélange à dilution infinie de ce même constituant.

Par ailleurs, Lumsden [2] note que, pour un grand nombre d'alliages, l'enthalpie libre de mélange peut s'exprimer par la formule

$$(2) \qquad G = \frac{b^{-0,5} N_B^2 c}{(b^{0,5} N_A + b^{-0,5} N_B)^2} + RT \ln N_A,$$

où b et c sont des fonctions de la température et dépendent aussi de la nature de l'alliage.

On peut montrer sans peine que la formule (2) conduit aux conditions portant sur les coefficients d'activité

$$(3) \qquad \left\{ \begin{aligned} \log\gamma_1 &= \frac{f(T)\, x^2}{(1 + x g(T))^2}, \\ \log\gamma_2 &= \frac{f(T)}{1 + g(T)} \, \frac{(1-x)^2}{(1 + x g(T))^2}, \end{aligned} \right.$$

compatibles avec la relation de Gibbs-Duhem et où $f(T)$ et $g(T)$ sont deux fonctions de la température qu'on relie très facilement à b et c.

On peut voir aisément que les relations (3) conduisent à la formule (1) si l'on a simultanément

$$g(T) = \text{Cte} = g \qquad \text{et} \qquad T^2 f'(T) = \text{Cte} = k.$$

Nous pouvons penser que si ce modèle s'applique assez correctement aux alliages qui présentent une tendance à la démixtion, il doit continuer à s'appliquer pour ceux où cette démixtion a effectivement lieu. C'est ce que nous nous proposons de vérifier.

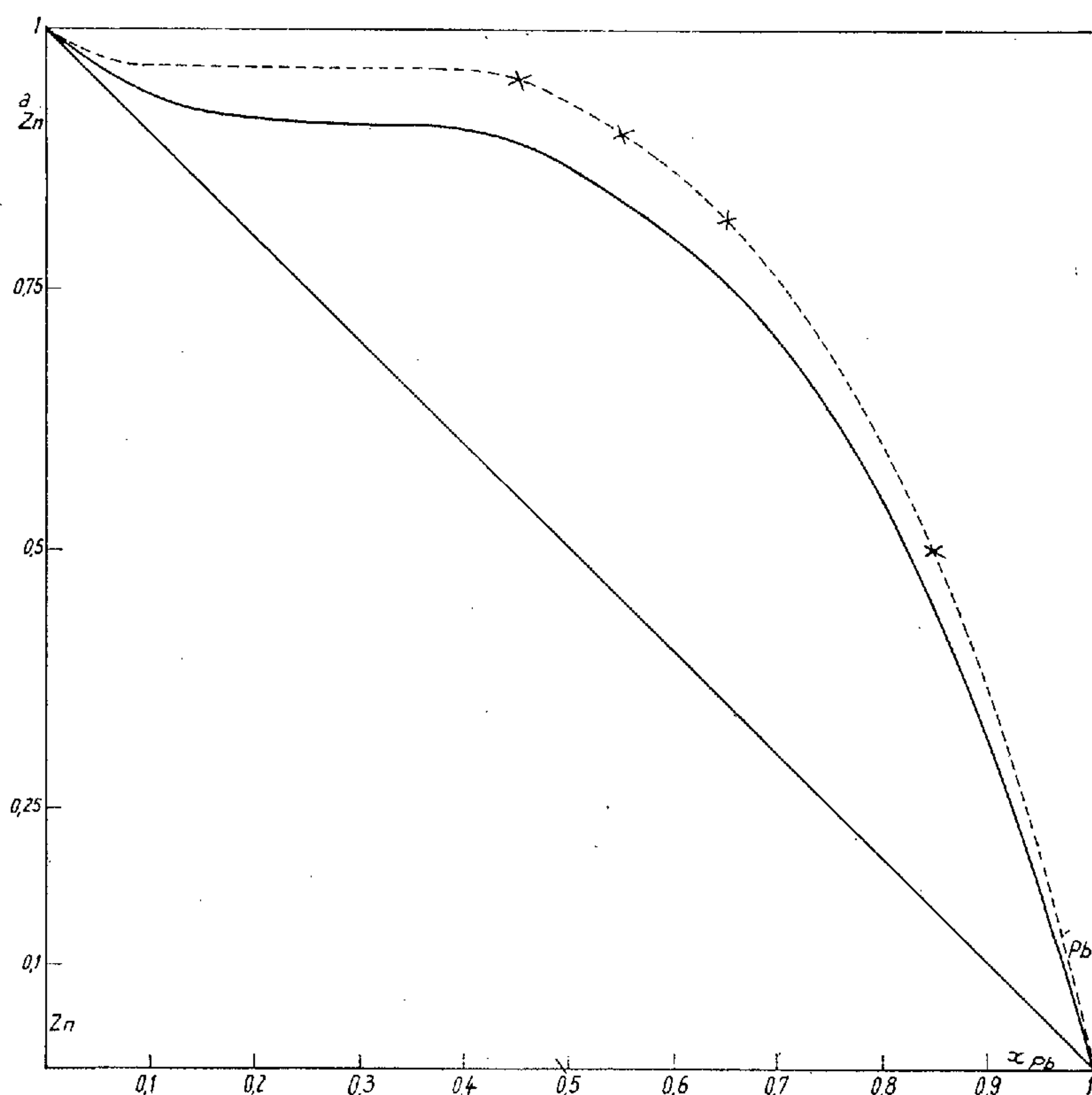
Utilisation du diagramme pour calculer les coefficients de la loi d'activités proposée. — Écrivons que, à une température T donnée, deux solutions liquides coexistent en équilibre de démixtion ; nous avons alors, en rapportant les états I et II, où les indices romains désignent les solutions considérées, au même état de référence (le corps 1 pur ou le corps 2 pur) :

$$\log a_1^{\rm I} = \log a_1^{\rm II}, \qquad \log a_2^{\rm I} = \log a_2^{\rm II},$$

soit

$$\log(1 - x_{\rm I}) + \frac{f(T)\, x_{\rm I}^2}{(1 + x_{\rm I}\, g(T))^2} = \log(1 - x_{\rm II}) + \frac{f(T)\, x_{\rm II}^2}{(1 + x_{\rm II}\, g(T))^2},$$

$$\log x_{\rm I} + \frac{f(T)}{1 + g(T)}\, \frac{(1 - x_{\rm I})^2}{(1 + x_{\rm I}\, g(T))^2} = \log x_{\rm II} + \frac{f(T)}{1 + g(T)}\, \frac{(1 - x_{\rm II})^2}{(1 + x_{\rm II}\, g(T))^2}.$$



En plein : courbe $a_{\rm Zn}(x_{\rm Pb})$ pour T = 1073° K avec les calculs d'après le modèle Van Laar.
En pointillé : courbe expérimentale de Predel (4).

De ces deux équations, on déduit, après regroupement convenable et division membre à membre :

$$\frac{\log \dfrac{1 - x_{\rm I}}{1 - x_{\rm II}}}{\log \dfrac{x_{\rm I}}{x_{\rm II}}} = (1 + g(T))\, \frac{\dfrac{x_{\rm II}^2}{(1 + x_{\rm II}\, g(T))^2} - \dfrac{x_{\rm I}^2}{(1 + x_{\rm I}\, g(T))^2}}{\dfrac{(1 - x_{\rm II})^2}{(1 + x_{\rm II}\, g(T))^2} - \dfrac{(1 - x_{\rm I})^2}{(1 + x_{\rm I}\, g(T))^2}}.$$

Le premier membre ne dépend que de la température; soit A(T) la fonction correspondante, nous obtenons tous calculs faits :

$$g(\mathrm{T}) = \frac{(\mathrm{A}(\mathrm{T}) - 1)(x_\mathrm{I} + x_\mathrm{II}) - 2\mathrm{A}(\mathrm{T})}{2x_\mathrm{I}\, x_\mathrm{II}(1 - \mathrm{A}(\mathrm{T})) + (x_\mathrm{I} + x_\mathrm{II})\mathrm{A}(\mathrm{T})}.$$

Application au système Pb-Zn ([3]). — Les calculs nous ont permis de constater que la fonction g oscille autour d'une valeur moyenne qui est de 0,92, si l'on prend toutes les valeurs atteintes, et de 0,87 si l'on excepte la seconde valeur qui paraît assez aberrante.

Avec $g = 0{,}92$, nous obtenons

$$f(\mathrm{T}) = \frac{3\,320}{\mathrm{T}} - 7{,}59.10^{-3}\frac{(\mathrm{T} - 690)^2}{\mathrm{T}}.$$

Pour T = 800° C = 1073° K, on obtient $f(1073) = 2{,}05$, ce qui permet de construire la courbe $a_{\mathrm{Zn}}(x_{\mathrm{Pb}})$ pour T = 1073° K.

Cette courbe a été comparée avec celle obtenue, pour 1071° K, par B. Predel et Rosenthal ([4]), et nous avons constaté un écart de l'ordre de 10 %, comme on le voit sur la courbe ci-dessus. Un calcul d'erreur portant sur la fonction $g(\mathrm{T})$, nous a montré qu'il fallait s'attendre à une incertitude de cet ordre.

On a aussi déterminé le point d'ébullition de quelques alliages. Mais, comme la volatilité du zinc est beaucoup plus grande que celle du plomb, la température d'ébullition des alliages Pb-Zn varie très peu tant que la concentration en zinc reste suffisante; elle croît assez vite au voisinage du plomb pur et les vérifications sont plus intéressantes dans ce domaine; pour un alliage comportant 0,9 at-g de plomb et 0,1 at-g de zinc, on a calculé une température de 1060° C au lieu de 1020° C, d'après les données citées par B. Predel ([3]).

L'accord est beaucoup moins bon en ce qui concerne les enthalpies de mélange.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) E. BONNIER, P. DESRÉ et F. DURAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.

([2]) J. LUMSDEN, *Thermodynamics of alloys*, Institute of Metals, 1952, p. 203.

([3]) HANSEN, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill Book Co, 1958, p. 1119-1121.

([4]) B. PREDEL, *Z. Phys. Chem.*, 20, 1959, p. 150-165.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Températures critiques des sels métalliques et rayons ioniques.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un travail antérieur [1] nous avons montré que, s'il s'agit de molécules simples minérales ou organiques, le volume molaire critique paraît lié aux dimensions maximales et minimales x et y des molécules par une relation simple de la forme

$$V_c = (\sqrt{2})^n x^2 y N,$$

où, dans la grande majorité des cas, $n = 2$.

Une relation semblable paraît s'appliquer aux sels minéraux. On admet, chez ces composés, la possibilité d'une libre rotation de l'anion autour du cation. Dans ces conditions, la seule dimension qui intervient est le diamètre de la molécule et la maille critique la plus simple est un cube de côté : $2\,R_{x-y}$; R_{x-y} étant la distance internucléaire des deux ions.

Si l'on pose

$$V_c = (2\,R_{x-y})^3 N$$

et si l'on prend, pour distances internucléaires mesurées, les valeurs données par Pauling [2], on trouve, pour volumes critiques, les valeurs réunies dans la colonne 4 du tableau I.

Tableau I.

Corps.	T_c.	R_{x-y} (Å).	V_c $(2\,R_{x-y})^3 N$ (cm³).	V_c Lorenz.	V_c Saslawsky.
LiF......	3045	2,01	39,1	44,9	48
NaF......	3075	2,31	60,2	67,1	72
KF.......	2778	2,67	91,7	94,9	102,8
RbF......	2630	2,825	109	111	118,2
CsF......	2380	3,005	131	130,4	136,2
NaI......	2458	3,23	162,5	170,9	180,6
KI.......	2504	3,526	211	211,3	224,8
RbI......	2460	3,66	236,5	231,6	254,7
CsI......	2427	3,82	269	253,5	280

La courbe C (*fig.* 1) représente les volumes critiques en fonction des rayons des molécules.

La relation de Saslawsky et Van Laar [3] :

$$\rho_t = \rho_c \left(1 + 2{,}73 \sqrt{\frac{T}{T_0}}\right),$$

avec $T_0 = 1{,}05\,T_c$, où ρ_t est la densité du composé à l'état liquide à la température t, permet de calculer une valeur approchée du volume critique d'un composé si l'on connaît sa température critique.

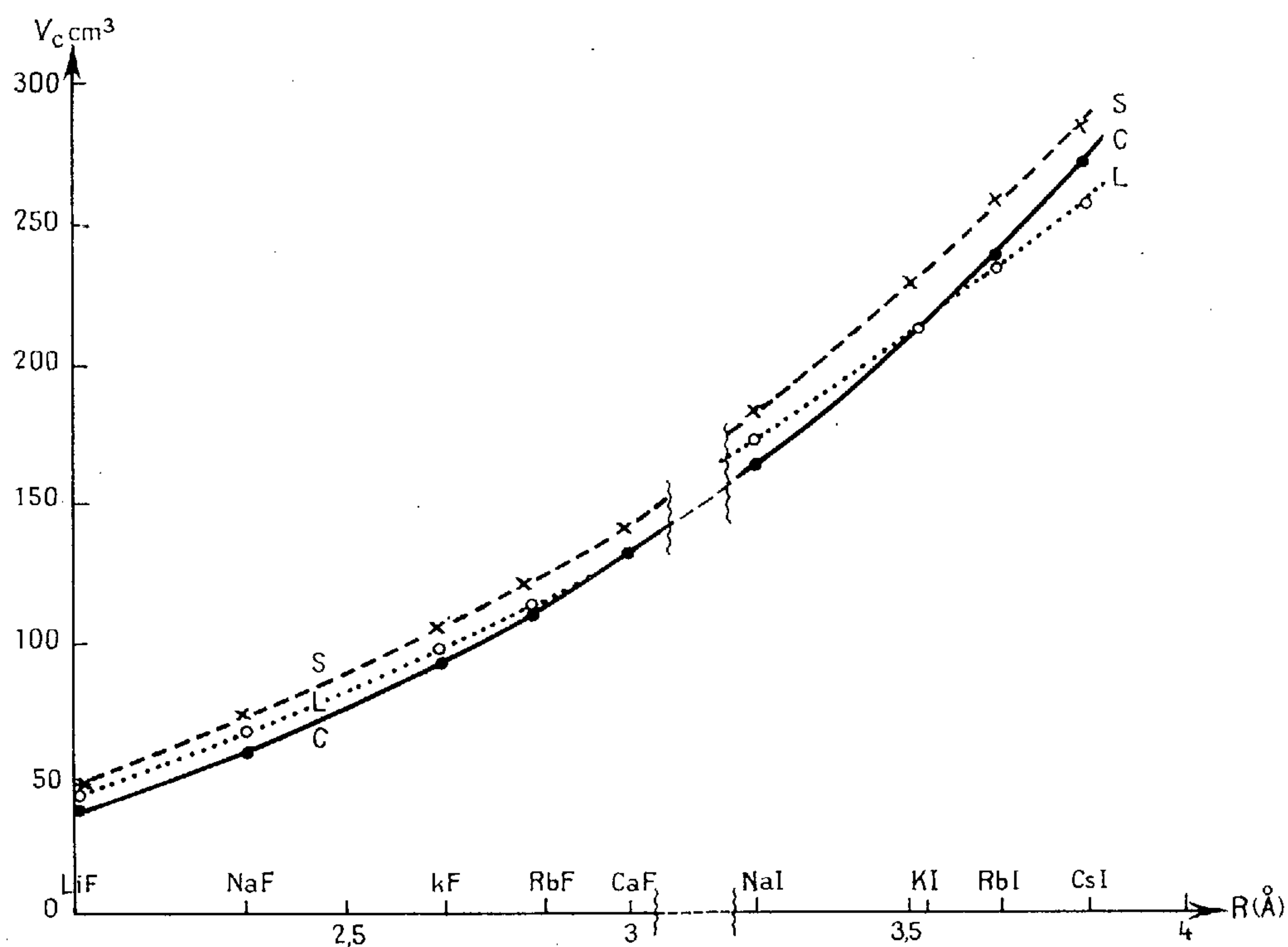
Or les températures critiques des halogénures sont comprises entre 2 400 et 3 000° K, c'est-à-dire dans un domaine où les déterminations expérimentales sont impossibles; mais, d'après Lorenz, la règle

$$T_c = \frac{T_F}{0,44}$$

donne des résultats acceptables.

D'autre part, en appliquant la loi des états correspondants, Lorenz et Herz ([4]) calculent les densités critiques des halogénures alcalins.

Les valeurs des volumes critiques des fluorures et iodures données par les deux méthodes sont groupées dans les colonnes 5 et 6 du tableau I. Les courbes S (Saslawsky) et L. (Lorenz) (*fig.* 1), représentent les volumes critiques en fonction des rayons des molécules.



L'examen de ce tableau et de ces courbes montre que les volumes critiques calculés à partir de la relation

$$V_c = (2\, R_{x-y})^3\, N$$

sont très voisins de ceux calculés par Lorenz et, souvent même, pratiquement égaux.

Enfin, les courbes C et S restent sensiblement parallèles, de l'halogénure de poids moléculaire le plus faible (fluorure de lithium) à l'halogénure de poids moléculaire le plus élevé (iodure de césium).

Remarque. — Lorenz et Herz ont appliqué leur méthode au calcul des densités critiques des sulfates et nitrates alcalins. Si, partant des volumes critiques correspondants, on calcule, à partir de la relation (1), les rayons R_{x-y} des molécules, on trouve des valeurs consignées dans la colonne 3 du tableau II.

TABLEAU II.

Corps.	V_c calculé Lorenz.	$R_{x-y} - \left(\frac{V_c}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ (Å).	$R_{x-y} - R_x$ (Å).
Li_2SO_4	161,4	3,22	$3,22 - 0,61 = 2,61$
Na_2SO_4	214,2	3,54	$3,54 - 0,95 = 2,59$
K_2SO_4	287,4	3,91	$3,91 - 1,33 = 2,58$
Rb_2SO_4	327,1	4,08	$4,08 - 1,48 = 2,60$
Cs_2SO_4	370,4	4,25	$4,25 - 1,65 = 2,60$

Or si l'on effectue les différences ($R_{x-y} - R_x$) où R_x est le rayon de l'ion métallique, on trouve une valeur constante : 2,60 Å qui paraît compatible avec la structure tétraédrique de l'ion (SO_4) et la distance mesurée : $R_{s-o} = 1,51$ Å.

Tous ces résultats semblent montrer, qu'en dehors de toutes autres considérations d'ordre physique, il existe une relation simple entre le volume critique d'un corps et ses dimensions moléculaires.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) J. F. JOLIET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2508 et 252, 1961, p. 116.

(2) PAULING, *La nature de la liaison chimique.*

(3) SASLAWSKY, *Z. Phys. Chem.*, 109, 1924, p. 111.

(4) LORENZ et HERZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 138, 1924, p. 330.

(*Collège Scientifique d'Arsonval, Limoges, Haute-Vienne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'introduction des gaz rares dans les métaux par décharge électrique.* Note (*) de M. **Gilbert Brebec**, Mlle **Viviane Lévy** et M. **Yves Adda**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a introduit des gaz rares dans différents métaux par décharge électrique. L'utilisation des isotopes ^{133}Xe et ^{85}Kr a permis de préciser la répartition du gaz rare à l'intérieur du métal et sa concentration moyenne.

Pour pouvoir étudier les mécanismes de diffusion et de précipitation des gaz rares dans les métaux il était indispensable de disposer de systèmes métal-gaz rare simples.

Dans ce but, on a étudié l'introduction des gaz rares dans les métaux par décharge électrique dans une cathode creuse, suivant une méthode analogue à celle utilisée par Le Claire (1) : on applique une tension continue comprise entre 200 et 800 V entre une anode cylindrique de nickel et une cathode constituée par un creuset de tantale dans lequel est placé le métal à étudier (U, Ag, Zr) (*fig.* 1). Les décharges sont effectuées sous une pression de 0,1 à 1 mm Hg, la plupart des expériences étant réalisées avec les mélanges $^{133}Xe/Xe$ ou $^{85}Kr/^{90}Kr$.

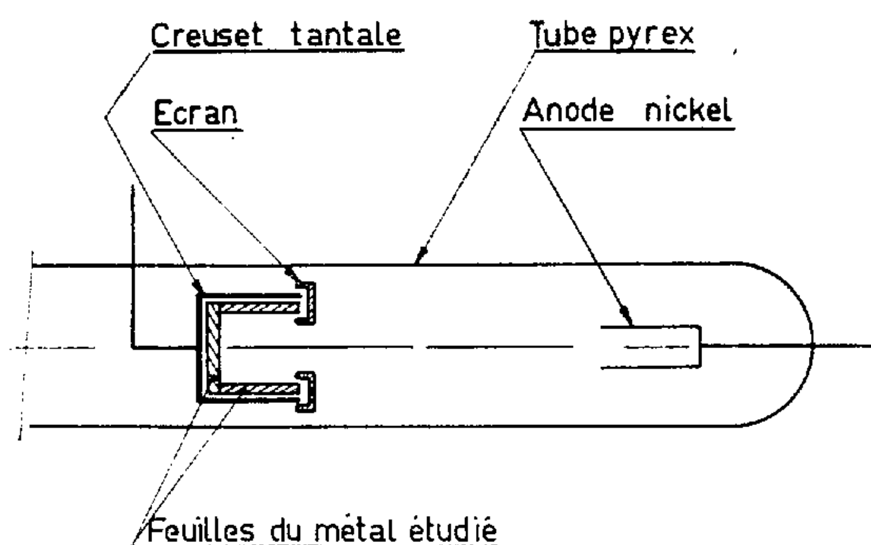


Fig. 1. — Schéma du tube de décharge.

Après quelques heures de décharge, on constate que la majeure partie de la cathode est rugueuse à l'exception de deux anneaux lisses admettant l'axe du cylindre comme axe de révolution, l'un situé sur la surface latérale, et l'autre sur le fond du creuset. La mesure de l'activité β-γ de différentes parties de la cathode montre que la majeure partie du gaz (80 %) est fixée dans ces zones lisses; ceci est confirmé par une étude antoradiographique (*fig.* 2).

Ayant repéré les régions les plus riches en gaz rares, on a mesuré sur celles-ci la pénétration maximale des gaz à l'intérieur du métal. Dans ce but, on enlève par abrasion superficielle, des couches successives de métal, dont l'épaisseur mesurée au moyen d'un comparateur au micron est

comprise entre 3 et 10 μ. Les mesures d'activité β-γ effectuées après chaque abrasion, aussi bien sur le métal enlevé que sur l'échantillon restant montrent que l'épaisseur de la couche chargée en gaz est loin d'être négligeable (elle atteint facilement plusieurs dizaines de microns). Elle varie suivant le métal et le gaz utilisé, mais dans tous les cas elle croît en fonction de la durée de la décharge électrique (*fig.* 3).

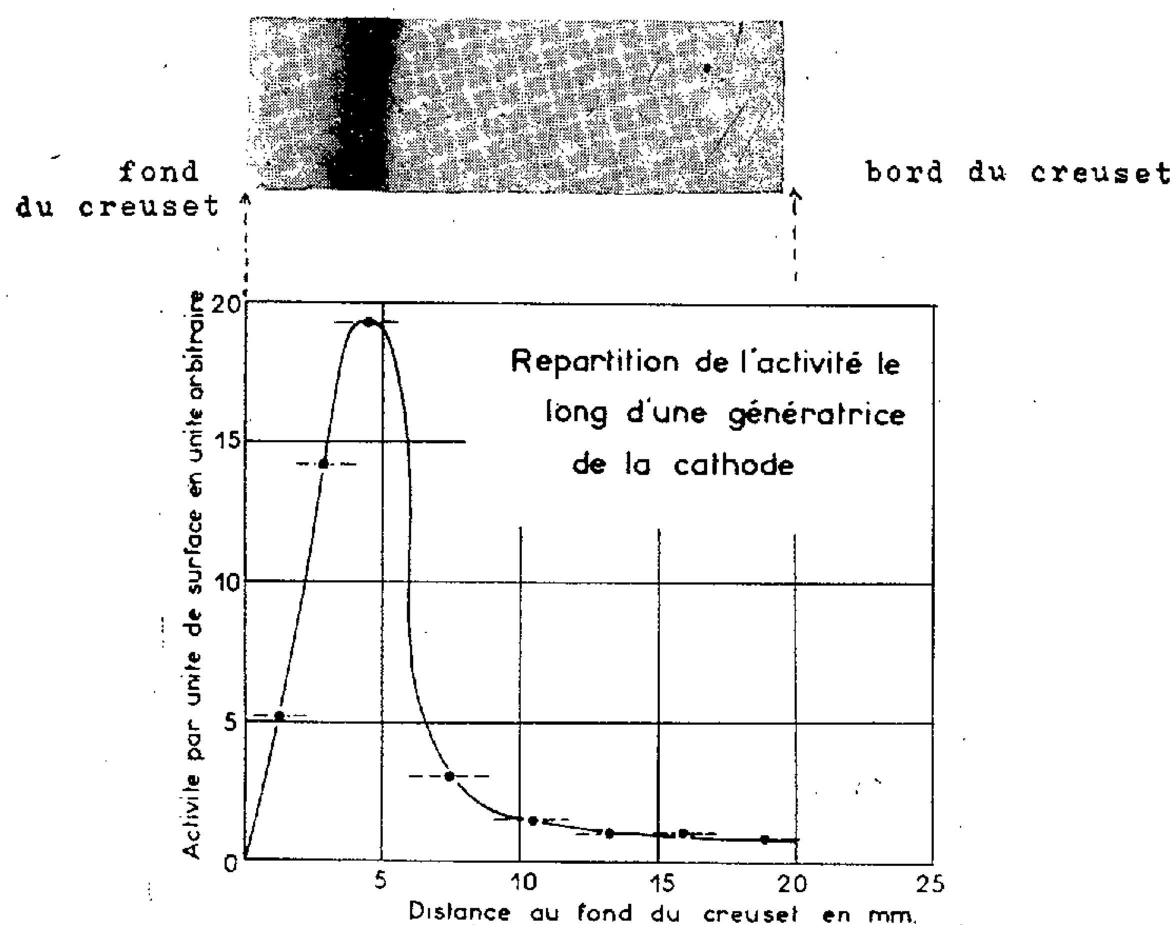


Fig. 2. — Krypton 85 dans l'argent.

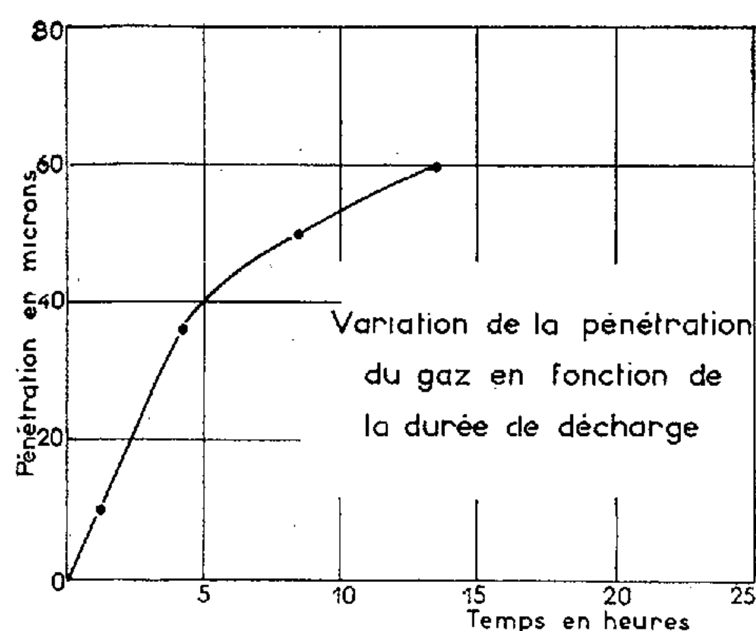


Fig. 3. — Xénon 133 dans l'argent.

Cette couche ayant en général une épaisseur relativement grande, nous avons essayé de la mettre en évidence en observant micrographiquement des sections perpendiculaires à la surface bombardée par les ions. Quel que soit le gaz rare et le métal utilisé, on note l'existence d'une zone dont l'aspect (la cristallisation) est différent de celui du métal de base (*fig.* 4). Son épaisseur décroît du fond vers le bord du creuset, et, pour une région donnée de la cathode, cette épaisseur décroît en fonction de la masse atomique du gaz rare utilisé (elle n'est que de quelques microns pour les

décharges effectuées dans l'hélium durant 24 h). Cette zone est due à la redéposition d'atomes métalliques arrachés de certaines parties de la cathode par attaque cathodique.

En effectuant des autoradiographies sur les échantillons observés micrographiquement, on constate :

— qu'il n'y a pas de pénétration importante des gaz rares en l'absence du phénomène de « redéposition »;

— que la concentration du gaz rare varie dans la « zone redéposée »; elle est maximale dans la partie étroite de celle-ci.

Ainsi la formation de couches épaisses riches en gaz rares est en relation avec le phénomène de « redéposition ». Ceci n'est pas étonnant *a priori* car avec les énergies utilisées et en l'absence de ce phénomène le parcours des

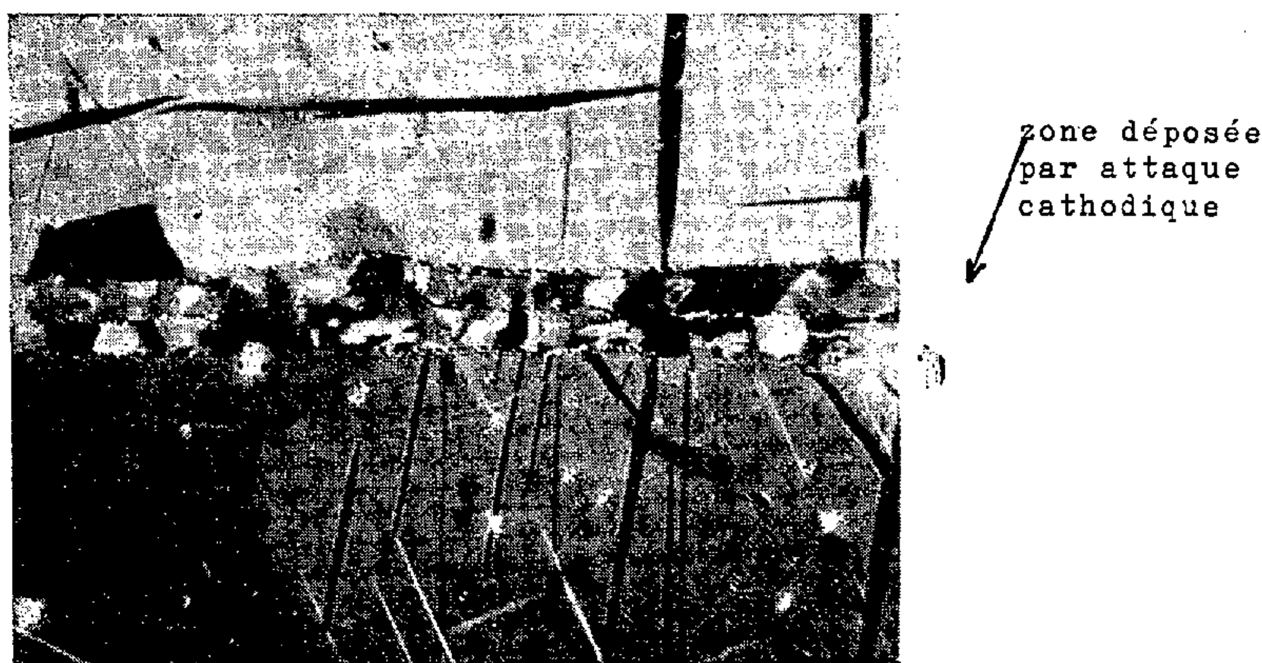


Fig. 4. — Uranium-krypton.
Soudure à 600°, 2 h (G × 700). Lumière polarisée.

ions gaz rare dans les métaux ne devrait être que de quelques angströms. On peutdonc penser que l'introduction des gaz rares dans une cathode creuse s'effectue suivant un mécanisme voisin de celui proposé par Le Claire ([1]).

Enfin afin de pouvoir examiner toutes les possibilités de cette méthode d'introduction des gaz rares dans les métaux, nous avons déterminé la concentration moyenne des gaz dans les régions les plus riches. Pour cela nous avons déterminé la quantité totale des gaz occlus dans la cathode, soit en fondant un échantillon et en analysant les gaz extraits au spectrographe de masse, soit par des mesures d'activité sur la surface des échantillons. Connaissant la quantité totale des gaz fixés et leur répartition dans la cathode nous avons pu estimer la concentration moyenne des gaz dans le métal. Dans nos expériences la concentration moyenne trouvée est comprise entre 0,5 et 1 at %.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

([1]) A. D. Le Claire et A. H. Rowe, *Revue de Métallurgie*, 52, n° 2, 1955, p. 94.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la surfusion du fer.*
Note (*) de M. **André Kohn**, présentée par M. Albert Portevin.

L'étude par analyse thermique a mis en évidence l'importance des surfusions avant solidification (plus de 150° C), qu'on peut observer sur des échantillons de fer pur, de fer Armco ou d'acier Thomas refondu. L'extrême dispersion des valeurs observées ne peut pas s'expliquer par les théories actuelles sur la germination.

Conditions des essais. — Les essais ont été effectués sur des échantillons d'environ 120 g de fer pur ou de fers industriels (acier Thomas et fer Armco), refondus en creuset d'alumine frittée sous une atmosphère d'argon purifié, dans un four à enroulement de molybdène à faible inertie thermique.

Chaque échantillon a été soumis à une série d'essais successifs comportant un chauffage jusqu'à la température désirée, immédiatement suivi, en général, d'un refroidissement jusqu'à une température de l'ordre de 1300° C, ce cycle thermique étant répété une vingtaine de fois en moyenne. Le refroidissement, réalisé en coupant le courant d'alimentation du four, s'effectuait à une vitesse d'environ 15° C/mn à l'état liquide.

La solidification était observée d'après la courbe f. é. m.-temps, tracée en continu sur un potentiomètre enregistreur « M. E. C. I. », au moyen d'un couple platine rhodié à 13 % Rh, dont la soudure chaude, protégée par une gaine en alumine frittée, plongeait dans l'échantillon.

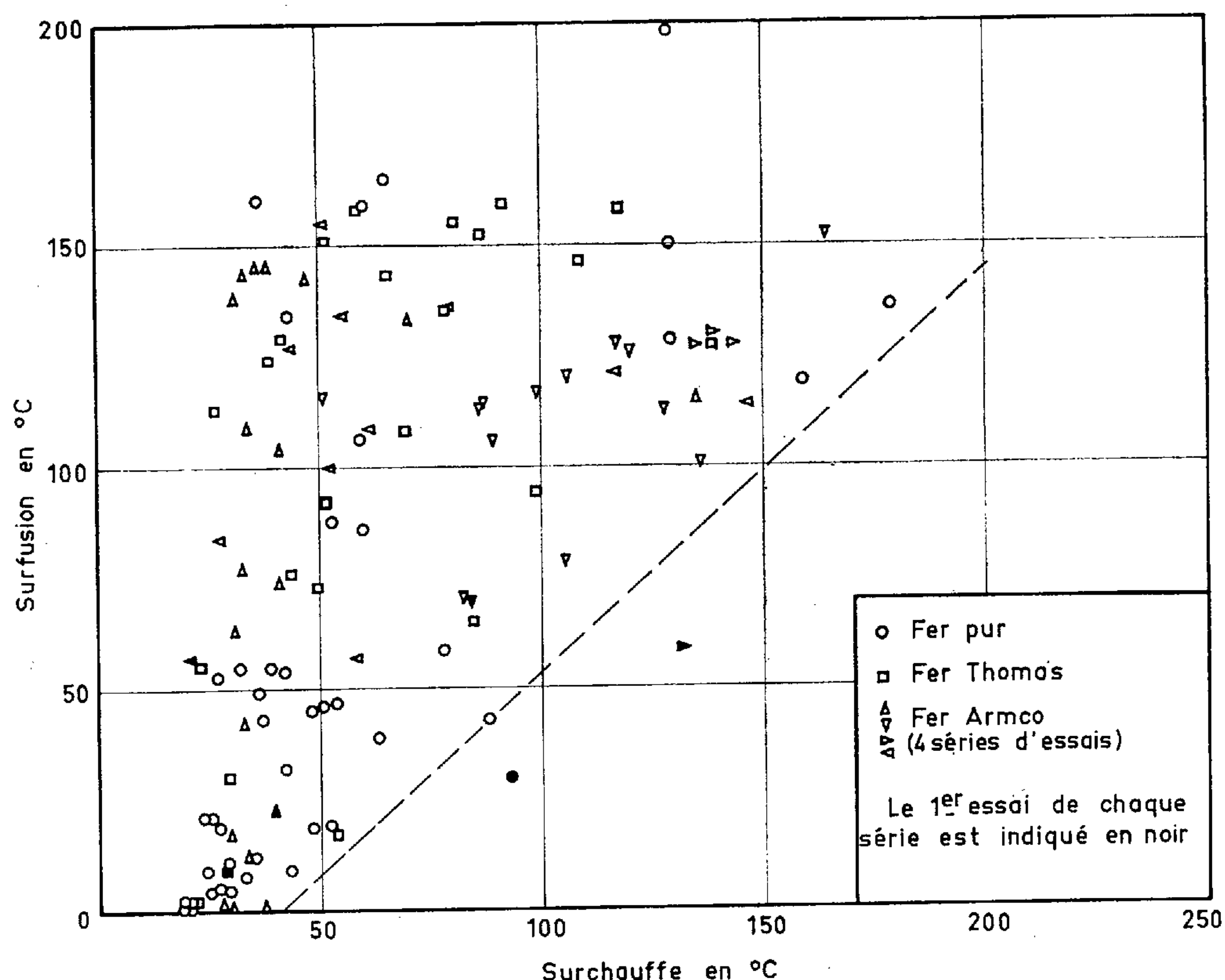
Importance de la surfusion du fer. — Les courbes d'analyses thermiques montrent que par refusion de fer pur ou industriel, on peut très aisément obtenir des surfusions considérables (les valeurs maximales ont été : fer pur, 198° C; fer Armco, 168° C; fer Thomas, 158° C). Ces résultats confirment les observations, déjà faites à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie sur du fer pur, par Cavalier ([1]) et Urbain ([2]), ou par Bardenheuer et Bleckman ([3]) sur du fer Armco.

Lorsqu'on reporte sur un même diagramme (*voir* la figure) la valeur de la surfusion en fonction de la valeur de la surchauffe (écart entre la température maximale atteinte au cours de l'essai considéré et la température de solidification mesurée dans le cas de faibles surfusions) on n'observe pas de différence fondamentale entre les trois sortes de fer. On constate que pour les faibles valeurs de la surchauffe, on obtient des valeurs très dispersées de la surfusion. Mais lorsqu'on élève la valeur de la surchauffe, on augmente la probabilité d'avoir une surfusion élevée.

A plusieurs reprises, on a essayé de maintenir en surfusion le fer Armco et le fer Thomas. Dans trois essais où la surfusion était comprise entre 70 et 110°, la solidification s'est produite spontanément au bout de quelques heures; dans deux essais, le métal a été maintenu avec une surfusion importante (115° pour le fer Armco, 150° pour le fer Thomas) pendant la

nuit entière, et la solidification ne s'est produite qu'au cours du refroidissement ultérieur de l'échantillon, la surfusion totale observée étant de 160-170° C.

EXAMEN DE DIVERS FACTEURS. — Divers essais ayant été effectués en faisant varier certaines des conditions expérimentales, précédemment définies, il n'a pas été possible de mettre en évidence une relation entre le degré de surfusion et les facteurs expérimentaux suivants :



Durée du maintien à la température de surchauffe. — Quelques essais ont été réalisés avec un maintien de 1 ou 15 h, alors que dans les essais habituels le courant du four était coupé dès que la température désirée était atteinte.

Vitesse de refroidissement. — Sur l'un des échantillons de fer Armco on a effectué une série d'essais (avec une surchauffe de l'ordre de 100° C) en faisant varier la vitesse de refroidissement (entre 1 et 15° C/mn).

Influence de l'atmosphère du four. — Quelques essais ont été effectués sur le fer Armco en envoyant dans le tube-laboratoire du four une atmosphère sèche d'azote-hydrogène à 10 % d'hydrogène.

Évolution de la composition chimique du métal. — Au cours des essais il se produit une légère évolution de la composition chimique des échantillons; les fers industriels perdent notamment le peu de carbone (0,03 %)

qu'ils contiennent, mais on ne peut établir aucune correspondance entre la variation des valeurs de la surfusion et l'ordre chronologique des essais. On note, cependant, que la surfusion mesurée lors du premier essai est, en général, une des plus faibles de celles qui sont observées sur l'échantillon considéré pour un degré de surchauffe comparable.

Conclusions. — Ces essais, au nombre d'une centaine, montrent que les impuretés normalement présentes dans des fers industriels ne modifient pas fondamentalement le phénomène de surfusion par rapport à un fer de plus grande pureté chimique (notons, cependant, qu'aucun des fers examinés ne contenait de silicium). Dans les trois métaux, les valeurs de la surfusion, qui peut facilement dépasser 150° C, présentent une grande dispersion, notamment pour les faibles valeurs de la surchauffe, sans paraître se grouper autour d'une ou plusieurs valeurs moyennes; elles ne paraissent pas non plus dépendre directement de certaines conditions expérimentales comme la température de surchauffe atteinte, la durée du maintien à cette température ou la vitesse de refroidissement. Cette dispersion ne peut pas être directement expliquée par l'interprétation habituelle du phénomène de germination : germination hétérogène provoquée par des germes non détruits au cours de la surchauffe, ou germination homogène ayant une probabilité maximale pour une certaine valeur de la surfusion.

On notera, par ailleurs, qu'au cours d'autres essais il n'a été observé de surfusion importante, ni dans un alliage à 0,3 % C (surfusion d'une trentaine de degrés au maximum) ni dans deux aciers, le premier sans carbone, contenant 3,6 % Si, le second ayant 0,35 % C et 0,32 % Si (surfusion de quelques degrés). L'alliage à 0,3 % C a été également soumis à une série de solidifications successives dans une atmosphère décarburante (hydrogène humide); une surfusion de 100° C a été observée à la 28e solidification lorsque le métal était complètement décarburé. Ces essais montrent donc que le carbone et le silicium sont des éléments susceptibles d'atténuer la surfusion du fer; il n'est pas possible de dire pour l'instant s'ils agissent par la formation de composés insolubles dans le fer liquide, ou par une modification de la structure même du métal liquide.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) G. Cavalier, *Proc. of the Symposium on the Physical Chemistry of Metallic Solutions and intermetallic compounds*, Communication n° 4 D, Teddington, juin 1958.

(2) G. Urbain et autres, *Rev. de Métal.*, 56, juillet 1959, p. 69-99.

(3) P. Bardenheuer et R. Bleckman, *Stahl und Eisen*, 61, 1941, p. 49.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'influence d'une déformation plastique sur la vitesse de diffusion intermétallique.* Note (*) de M. **Pierre Chollet**, Mlle **Irmgard Grosse** et M. **Jean Philibert**, présentée par M. Albert Portevin.

Des éprouvettes trilames Fe-Ni-Fe ont été soumises à une déformation par torsion alternée (vitesse de cisaillement en surface $d\gamma/dt$ égale à $6{,}3.10^{-4}$ et $6{,}3.10^{-3}\ s^{-1}$) pendant le recuit de diffusion à 1200° C. Les courbes concentration-distance ne mettent en évidence aucun effet de la déformation sur la vitesse de diffusion.

On sait que, si la diffusion s'effectue par un mécanisme d'échange atome-lacune, le coefficient de diffusion dans un métal de structure cubique est proportionnel à la concentration en lacunes. On peut donc se demander si l'introduction de lacunes en nombre supérieur à celui de l'équilibre thermique (par irradiation ou par écrouissage au cours de la diffusion)

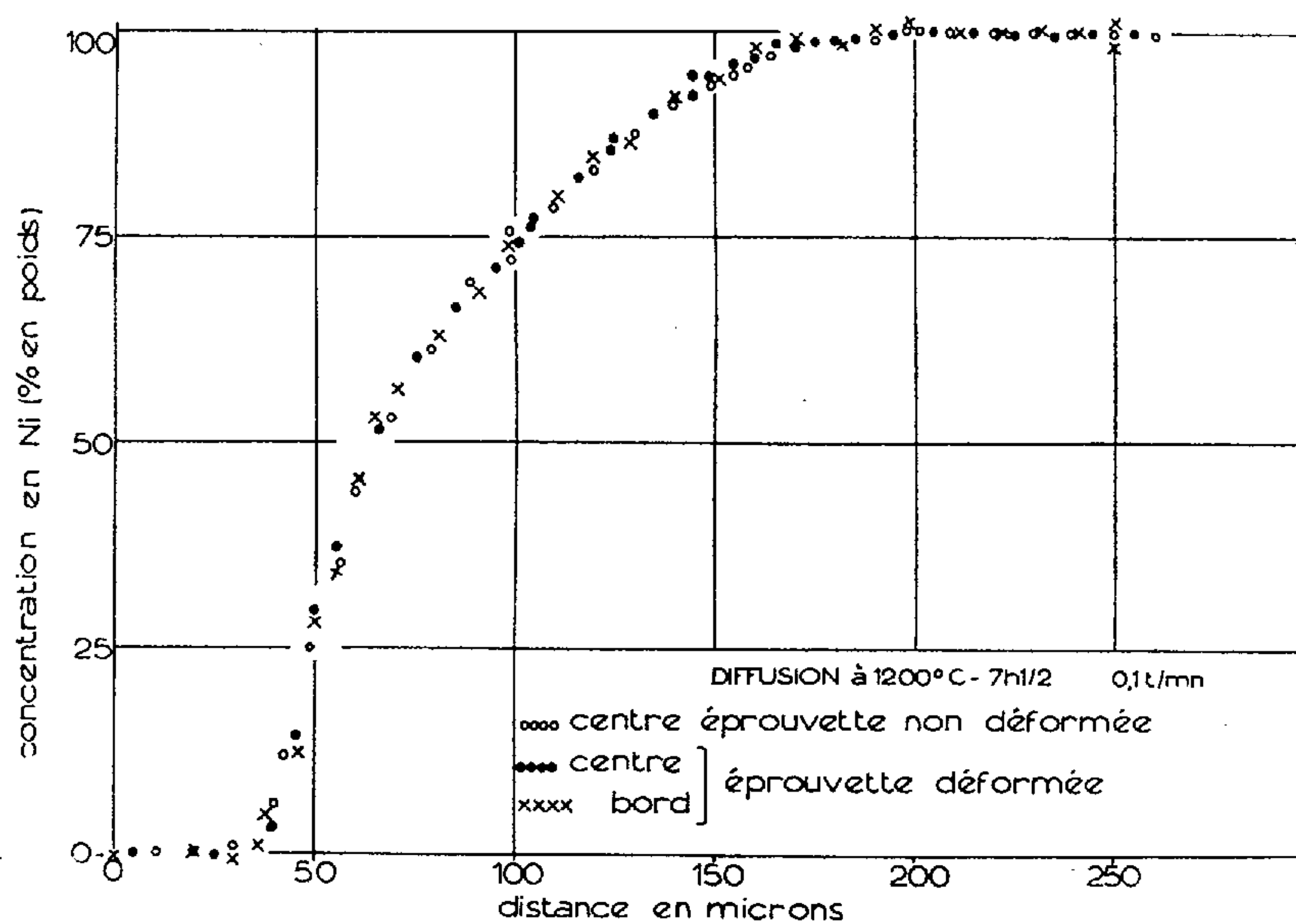


Fig. 1.

provoquera un accroissement de la vitesse de diffusion. Plusieurs auteurs ont effectivement observé une augmentation du coefficient d'autodiffusion avec la vitesse de déformation sur des échantillons de fer [1] et d'argent [2], [3]. Cependant, des résultats contraires ont été obtenus par d'autres chercheurs [4]. Les conditions expérimentales (réalisation des couples, mode de déformation, température) n'étant pas les mêmes dans tous les cas, la comparaison critique de ces divers travaux est assez difficile [5].

Nous avons cherché à étudier ce même phénomène dans le cas de la diffusion chimique, et en nous plaçant dans des conditions de température et de vitesse de déformation qui, d'après les travaux cités [1], [2] [3], parais-

saient les plus favorables pour observer un effet important. Nos essais ont été effectués sur des trilames Fe-Ni-Fe constitués d'une plaquette de nickel de haute pureté soudée entre deux plaques de fer extra-doux [6] par laminage [7]. Des éprouvettes cylindriques ont été prélevées dans la tôle trilame ainsi préparée, de telle sorte que la feuille de nickel d'une épaisseur d'environ 0,5 mm soit située dans le plan méridien des éprouvettes; celles-ci ont une longueur utile de 50 mm et un diamètre de 6 mm. Elles ont été soumises à des déformations de torsion à 1200° C en atmosphère d'argon purifié sur une machine de torsion à chaud [8]. Nous avons choisi

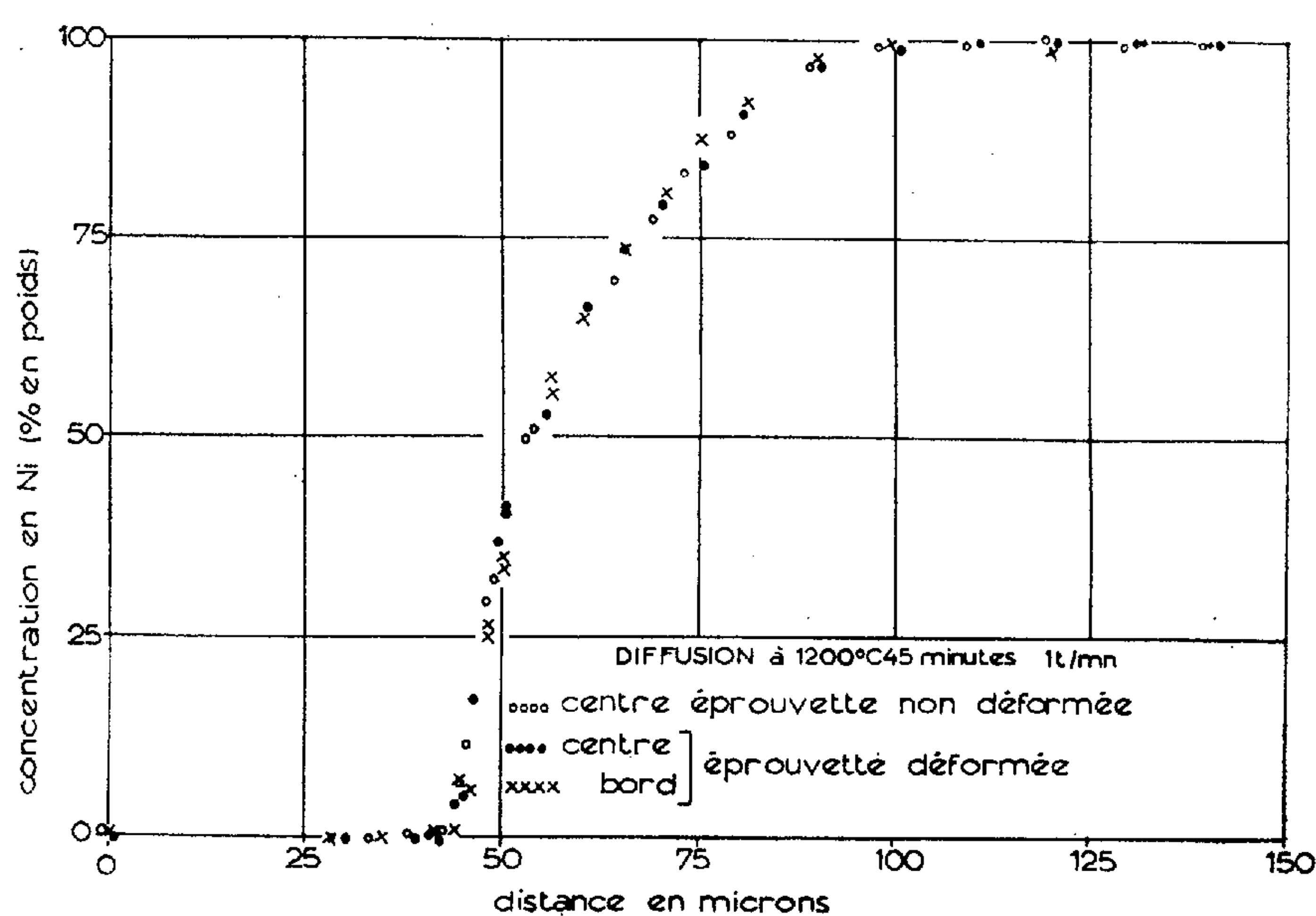


Fig. 2.

des vitesses de torsion égales à 0,1 et 1 t/mn, ce qui correspond à la surface de l'éprouvette à des vitesses de cisaillement respectivement égales à $6{,}3.10^{-4}$ et $6{,}3.10^{-3}\ s^{-1}$.

Afin d'éviter le décollement du trilame au cours de la déformation et de comparer des éprouvettes dans le même état géométrique, la torsion a été appliquée par alternances, soit une déformation de 1/8e ou 1/12e de tour et retour à la position initiale, nouvelle déformation (dans le même sens) 1/8e ou 1/12e de tour, et ainsi de suite. Pour les deux vitesses de déformation utilisées, la déformation totale a été limitée à 176 ou 264 alternances, ce qui aurait représenté, si la torsion avait été appliquée toujours dans le même sens, 44 tours de torsion, soit une déformation superficielle de cisaillement de 16,6 ou 1 660 %.

Pour chaque essai de torsion, nous avons comparé l'éprouvette déformée à une autre éprouvette qui avait subi le même traitement thermique, mais sans déformation. Nous avons préparé des sections métallographiques au milieu des éprouvettes, perpendiculairement à leur axe. Dans tous les

échantillons, le front de diffusion est très régulier avec quelques traces de diffusion intergranulaire du côté du fer, mais celle-ci est négligeable du fait de la grosseur du grain. On observe en outre une rangée de pores parallèles au front de diffusion, qui sont caractéristiques d'un effet Kirkendall, donc d'un mécanisme de diffusion par lacunes. Il n'est pas possible de différencier les échantillons déformés et non déformés par le nombre et la taille des pores.

Les concentrations en nickel et en fer ont été mesurées au moyen de la microsonde de Castaing, le long de droites perpendiculaires à l'interface Fe-Ni. Ces mesures ont été faites au centre (région de déformation minimale) et vers la périphérie (à 100-250 μ du bord; région de forte déformation) des échantillons déformés, et seulement au centre des échantillons non déformés. Les courbes concentration-distance ainsi obtenues se rapportent à la seule diffusion en volume, et sont représentées sur les figures 1 et 2 pour les deux vitesses de déformation utilisées. On voit que, *à la précision de nos mesures* (environ 1 à 2 %), *il n'est pas possible de mettre en évidence l'effet de l'écrouissage, même pour la plus grande vitesse de déformation.* On remarque, en outre, que les largeurs des zones de diffusion des échantillons déformés à des vitesses de 0,1 et 1 t/mn sont dans le rapport des racines carrées des durées de diffusion comme on peut s'y attendre si la déformation n'a pas d'influence sur la vitesse de diffusion. Il faut noter que les vitesses de déformation employées dans nos essais sont nettement supérieures à celles qu'ont utilisées Lee et Maddin [2], mais que le mode de déformation, entre autres choses, est différent (torsion alternée au lieu de torsion simple).

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) F. S. Buffington et M. Cohen, *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1952, p. 859.

(2) C. H. Lee et R. Maddin, *Trans. A. I. M. E.*, 215, juin 1959, p. 397.

(3) A. F. Forestieri et L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, juillet 1959, p. 99.

(4) J. B. Darby, C. T. Tomizuka et R. W. Baluffi, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 1, janvier 1959, p. 104.

(5) P. Chollet et J. Philibert, à paraître dans *Métaux-Corrosion*.

(6) C = 0,014 %; Mn = 0,083 %; P = 0,07 %; S = 0,009 %; Si = 0,009 %.

(7) Nous avons vérifié au moyen de la microsonde de Castaing qu'après cette préparation la diffusion est négligeable (la teneur en nickel tombe à 0,3 % à 2 μ du plan de soudure, et à moins de 0,1 % à 15 μ).

(8) C. Rossard, *Thèse*, 1960; *Métaux-Corrosion*, mars-avril-mai 1960, p. 112-115, 140-153 et 190-205.

MÉTALLURGIE. — *Sur la formation de graphites phéroïdal dans le système uranium-carbone.* Note (*) de MM. **Philippe Guinet** et **Pierre Blum**, transmise par M. Louis Néel.

Du graphite sous la forme sphéroïdale a été observé dans des alliages uranium-carbone à teneur en carbone supérieure à 9 %. Les différents aspects observés montrent que la formation du graphite sphéroïdal peut être expliqué dans ces alliages par la théorie de Stadelmaier.

Le graphite sphéroïdal ou nodulaire est connu depuis longtemps dans le système fer-carbone et confère aux fontes qui en contiennent des propriétés particulières. Il a été également signalé dans les systèmes rhénium-carbone [1], nickel-carbone, cobalt-carbone, fer-étain-carbone et cobalt-étain-carbone [2].

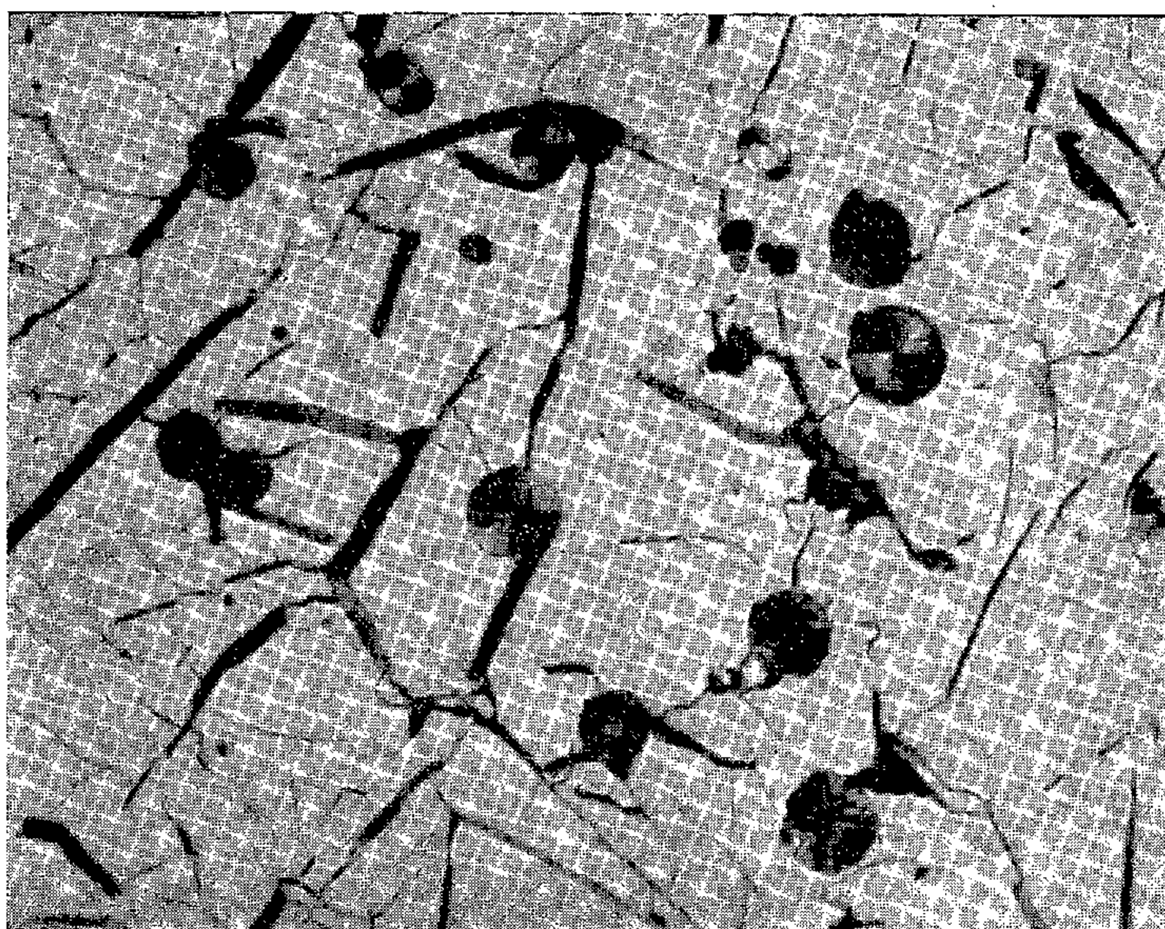


Fig. 1.

Aucune théorie satisfaisante sur le mode de formation de ces nodules n'avait été encore présentée, jusqu'à la publication récente d'un article de Stadelmaier [2] reprenant le problème d'un point de vue général et citant quelques exemples particuliers. Alors que jusqu'à présent, on admettait que les nodules croissaient du centre vers l'extérieur, donc dans le sens centrifuge uniquement, Stadelmaier suppose qu'il existe dans le liquide des bulles de vapeur, même en dessous du point d'ébullition de celui-ci, et que le graphite provenant du liquide se dépose à l'intérieur de ces bulles, la croissance vers le centre (centripète) se poursuivant jusqu'à l'obtention d'une sphère pleine de graphite. La sphère étant pleine

de graphite, la croissance peut continuer, cette fois vers l'extérieur, conduisant à une forme un peu différente. Parfois, une lamelle de graphite est observée tangentiellement à la sphère.

Nous avons, pour notre part, observé du graphite sphéroïdal dans le système uranium-carbone et nous nous proposons de montrer que nos

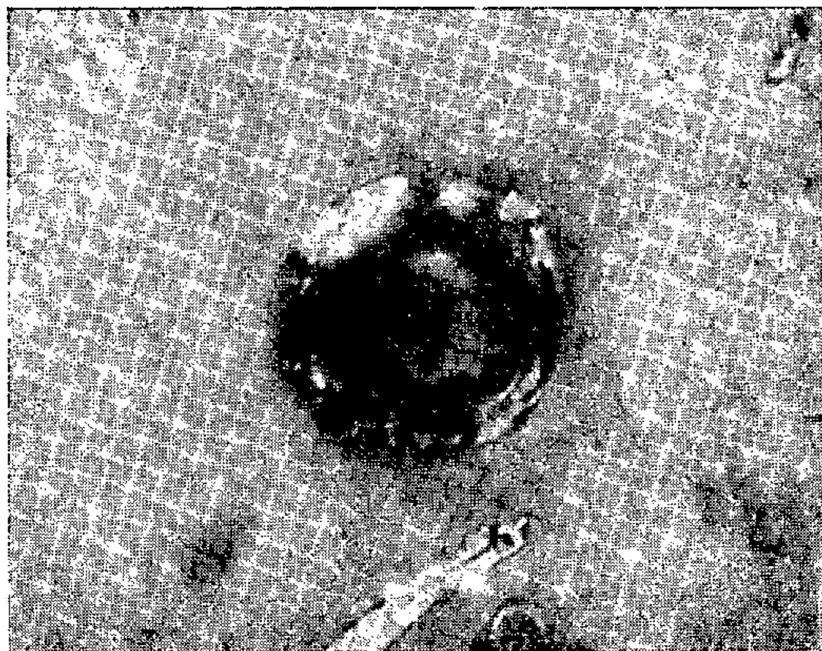


Fig. 2.

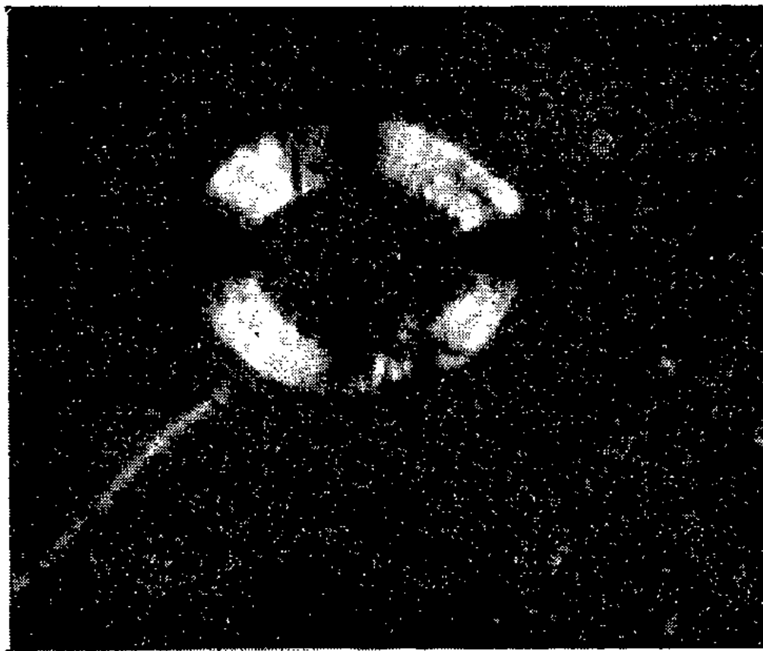


Fig. 3.

observations concordent avec celles de Stadelmaier. Des alliages uranium-carbone ont été préparés au four à arc par réduction carburante de l'oxyde UO_2, sous argon à faible pression. L'extrémité de l'électrode est

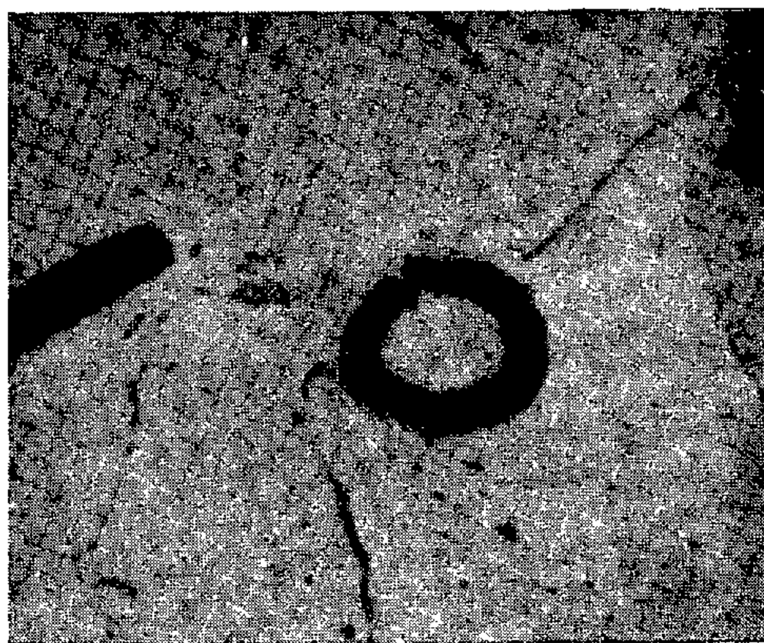


Fig. 4.

en graphite, mais on obtient le même résultat avec une extrémité en tungstène. Pour les produits les plus carburés (9 à 11 % de carbone), les micrographies présentent un fond uni (composé de dicarbure UC_2 et de quelques pour-cent de monocarbure UC) parsemé de graphite libre sous deux formes : 1° lamelles; 2° graphite sphéroïdal (*fig.* 1).

Les nodules apparaissent à chaque réduction carburante de UO_2 quand la quantité initiale de carbone est suffisante, et sont d'autant plus nom-

breux que la teneur en carbone total du produit est plus élevée. L'obtention de ces nodules n'est d'ailleurs pas liée au mode de préparation décrit ci-dessus ($UO_2 + C$), la fusion à l'arc de mélanges $UC + C$ conduisant aussi à la formation de nodules et de lamelles, pourvu que la teneur finale en carbone soit supérieure à 9 %.

L'examen des échantillons nous a amenés à observer, à plusieurs reprises, du graphite sphéroïdal incomplet, c'est-à-dire formé d'une sphère de graphite, soit creuse (*fig.* 2), soit pleine d'un mélange $UC_2 + UC$ semblable à la matrice (*fig.* 3 et 4).

En lumière polarisée on observe toujours la structure rayonnante du graphite semblable à celle des nodules pleins; pour les sphères creuses, on retrouve l'aspect indiqué par Stadelmaier (*fig.* 2).

Il semble donc qu'on soit en présence :

— pour les sphères creuses, de nodules en cours de formation suivant la théorie de Stadelmaier. Cette formation serait incomplète à cause de la solidification de la matrice avant remplissage de la sphère par le graphite;

— pour les sphères remplies de constituants de la matrice, de nodules en formation dans le liquide, la rupture de l'écorce de graphite ayant permis l'irruption du liquide à l'intérieur. La figure 4 montre nettement ce point de rupture.

La présence de graphite sphéroïdal dans les alliages uranium-carbone à teneur en carbone supérieure à 9 et 16 % (correspondant au dicarbure) semble donc bien due à l'existence de bulles de vapeur dans le liquide, conformément à la théorie de Stadelmaier. Mais ici, à la différence de ce qui a lieu pour les fontes à graphite sphéroïdal, la présence d'un élément générateur de bulles n'est pas nécessaire, la tension de vapeur de l'uranium, à la température atteinte dans l'arc (au moins 2 500°), étant suffisante pour en provoquer la formation.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) J. E. Hugues, *J. Less Common Metals*, 1, 1959, p. 377.

(2) H. Stadelmaier, *Z. Metallkunde*, 51, 1960, p. 601.

(*Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action des solutions aqueuses de lithine sur la cellulose-I et la cellulose-II.* Note de M. **Kanji G. Ashar**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la fixation de la lithine en solution aqueuse par la cellulose-I et la cellulose-II. Accessibilité comparée des deux variétés de cellulose pour la lithine.

L'action des solutions aqueuses de bases alcalines sur la cellulose-I (cellulose native) conduit à la formation de composés moléculaires d'addition appelés « alcali-celluloses ». La quantité d'alcali fixé par la cellulose atteint au maximum une molécule par motif celloglucane ([1]). Toutefois avec la lithine, il n'a pas été possible de mettre en évidence des combinaisons moléculaires d'addition correspondant à des rapports stœchiométriques simples $[xC_6H_{10}O_5 . yMOH]_n$ telles qu'il s'en forme avec les autres bases alcalines, bien qu'il y ait un fort gonflement de la cellulose au cours de la fixation de la base et une modification du cliché de diffraction de rayons X. D'autre part, il est bien connu que la cellulose, suivant son origine et le prétraitement qu'elle peut avoir subi, se comporte différemment vis-à-vis des agents réactifs et notamment des alcalis. Les différences portent sur la quantité de réactif fixé, sur le gonflement et sur la rétention des solutions d'imprégnation. Il était donc intéressant de comparer la réaction de la lithine sur les deux variétés structurales cellulose-I et cellulose-II (mercerisée) et de rechercher si, dans le second cas, il n'y a pas formation d'une combinaison d'addition stœchiométrique.

L'étude de cette réaction a été effectuée, comme précédemment avec la cellulose-I, en utilisant une variante de la méthode des restes de Schreinemakers ([2]). La cellulose-II a été préparée par mercerisation à l'aide d'une solution aqueuse NaOH 4 N, de coton-linters blanchi. Après lavage soigné pour éliminer la soude, la cellulose-II a été séchée à 105° à poids constant et mise en contact avec un très grand excès de diverses solutions aqueuses de lithine de concentrations déterminées, durant 24 h à 20°. L'alcalicellulose est ensuite essorée progressivement par pressage. Les prélèvements effectués en cours d'essorage, au nombre de quatre ou plus, sont analysés pour déterminer leur contenu en cellulose, alcali et eau.

La fixation de lithine par la cellulose-II (*fig.* 1, II) constatée par cette méthode est différente de celle observée pour la cellulose-I (*fig.* 1, I). Elle lui est supérieure dès les très faibles concentrations de la solution alcaline d'imprégnation. L'excès de fixation d'alcali augmente au fur et à mesure que la concentration de la solution de lithine croît, il passe par un maximum pour les concentrations comprises entre 2,25 et 3 N et devient nul à partir de la concentration 4,25 N. Au-delà de cette concentration la fixa-

tion de la lithine est la même pour la cellulose-II et la cellulose-I et atteint 0,75 mol de base par motif de celloglucane dans les solutions 5 N.

L'examen du cliché de diffraction de rayons X de cellulose-I imprégnée d'une solution de lithine, ne révèle une modification du réseau cristallin qu'à partir de la concentration 3 N environ, et les taches de diffraction de la cellulose primitive ne sont plus apparentes au-delà de la concentration 4 N. Il semble donc que la différence de fixation de lithine par

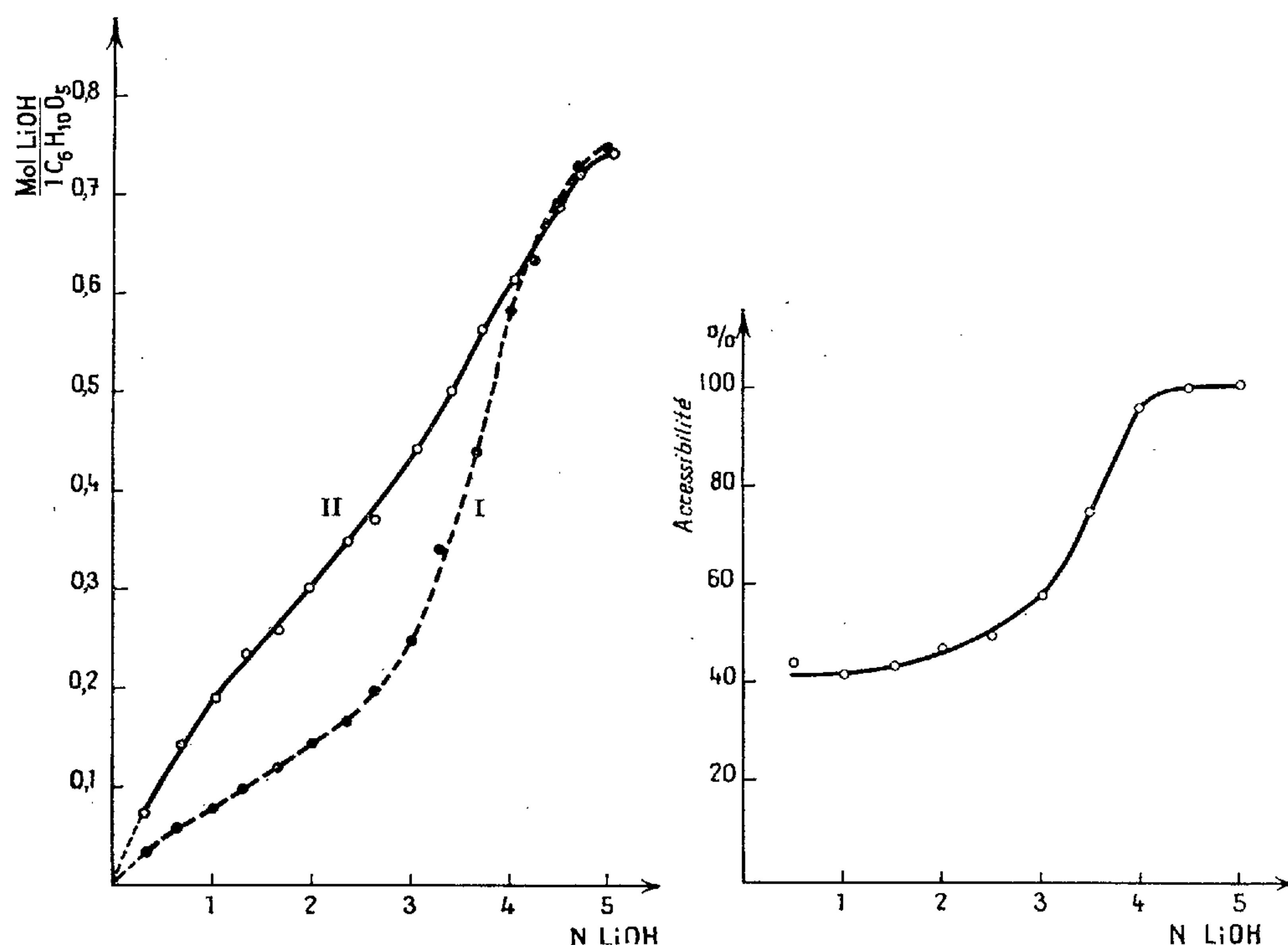


Fig. 1. — Fixation de la lithine par les celluloses-I et -II.

Fig. 2. — Accessibilité de la cellulose-I par rapport à la cellulose-II pour la fixation de la lithine.

les deux variétés de cellulose soit due à leurs différences de structure : l'excès de fixation de lithine par la cellulose-II devenant nul quand le réseau de la cellulose-I a été complètement modifié.

Il est vraisemblable que, par suite du volume important de l'ion Li^+ hydraté, sa fixation sur les hydroxyles réactifs de la cellulose-I ne s'effectue d'une manière importante que dans les domaines les moins bien ordonnés des fibres, tandis qu'avec la cellulose-II, la fixation de l'alcali s'effectue dans toute la masse cellulosique à la faveur du changement structural qui permet une accessibilité plus grande. La figure 2 donne le taux d'accessibilité de la cellulose-I par rapport à la cellulose-II en fonction de la concentration des solutions aqueuses de lithine.

Si l'on compare ces résultats avec ceux que donne l'étude du système cellulose-II —$NaOH$—H_2O par la même méthode [3], on constate que

l'accroissement de fixation de l'alcali par la cellulose-II est semblable dans les deux cas. Mais, avec la lithine, on n'observe pas la formation de combinaison d'addition définie avec l'une ou l'autre des deux variétés de cellulose, tandis qu'avec la soude se manifestent des composés stœchiométriques identiques dans les deux cas. On peut donc conclure de la méthode d'analyse employée présentement pour l'étude des systèmes cellulose-alcali-eau, qu'outre la structure de la cellulose, ce sont surtout des facteurs tels que la réactivité des solutions alcalines, le degré de solvatation des ions alcalins, le volume de ces ions hydratés, l'intensité des forces d'interaction entre les ions alcalins et les molécules d'eau qui conditionnent la formation des combinaisons moléculaires d'addition alcalines de la cellulose.

(1) G. Champetier et K. G. Ashar, *Makromol. Chem.*, 6, 1951, p. 85.
(2) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.
(3) G. Champetier, J. Néel et A. Denis, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2078.

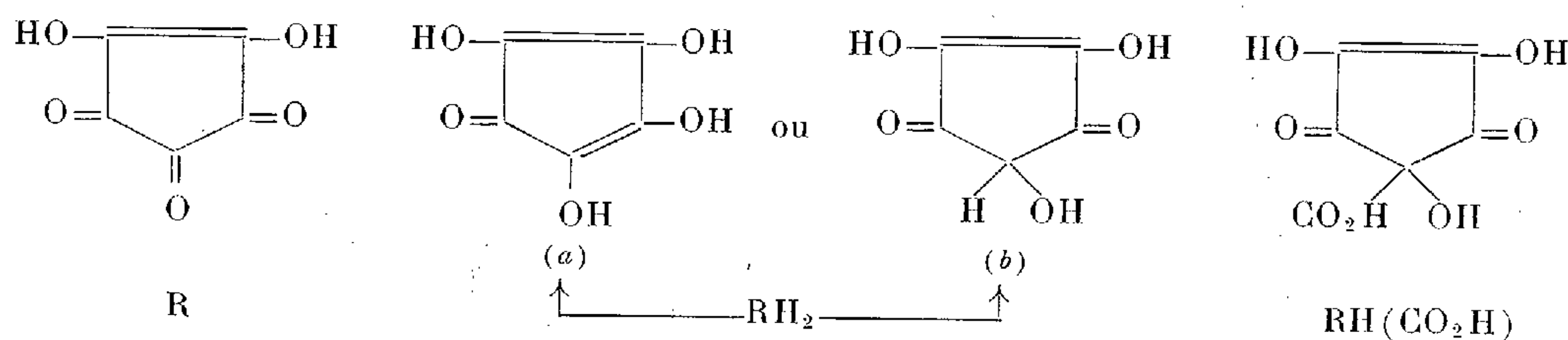
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Comportement spectral et acidité de l'acide croconique, et de dérivés voisins.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Maurice Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des spectres ultraviolets permet la détermination des constantes d'ionisation dont certaines sont remarquablement élevées.

Comme le laisse prévoir son comportement polarographique, la réduction de l'acide croconique (R) sur cathode de mercure dans HCl (N/10) procède en deux étapes de 2 F chacune. En maintenant le potentiel cathodique entre — 0,4 et — 0,5 V (par rapport à l'électrode à calomel saturée), on prépare le premier dérivé de réduction RH_2; entre 0,8 et — 1 V, on obtient RH_4 [1], [2].

On sait, de plus, que le dérivé carboxylé de RH_2 : RH (CO_2H) peut être obtenu par dégradation alcaline du rhodizonate de potassium. Sa réduction dans HCl(N/10) (parallèlement à RH_2), conduit à RH_3 (CO_2H).



Les spectres de ces substances, inconnus jusqu'ici, sauf ceux de R [3] ont été mesurés dans l'ultraviolet et le visible, où l'on a porté $k=(1/cd)\log(i_0/i)$ en fonction de λ en millimicrons. Comme les acides et les divers ions ont des absorptions différentes, on a pu en déduire les pK. Dans un tampon de pH donné, on a en effet :

$$\text{pH} = \text{pK} + \log\frac{|\text{ion}|}{|\text{acide}|} \qquad (1)$$

où les | | désignent des concentrations; d'où le pK apparent (à la force ionique du tampon) si les deux termes de la fraction peuvent être mesurés.

Spectre de R (*fig.* 1). — Aux acidités supérieures à 1 N, le spectre ne varie plus : C'est celui de l'acide non ionisé. Aux pH > 4, il est également invariable et représente celui de l'ion bivalent (remarquer l'intensité de la bande).

Les deux acidités étant trop voisines, il n'est pas possible d'obtenir le spectre du premier ion à l'état pur [3]. Néanmoins, on constate qu'à pH > 1,50, tous les spectres ont un point isobestique (λ = 327). La valeur de k = 20 800 doit représenter non seulement le coefficient du deuxième ion, mais aussi celui du premier. Aux acidités assez fortes (pH 0,3 et 0,7), on observe un autre point isobestique à λ = 307, preuve qu'outre l'acide, il n'existe qu'une autre forme : le premier ion.

Il est donc possible de calculer, à pH 0,3, la proportion α du premier ion, puisqu'à 327 mμ on connaît son absorption et celle de l'acide. On obtient $\alpha = 0,25$ à pH 0,3.

Inversement, connaissant α, il est possible de calculer k du premier ion à toute longueur d'onde, puisque k de l'acide est connu. Le spectre ainsi calculé de l'ion 1 est représenté en pointillé.

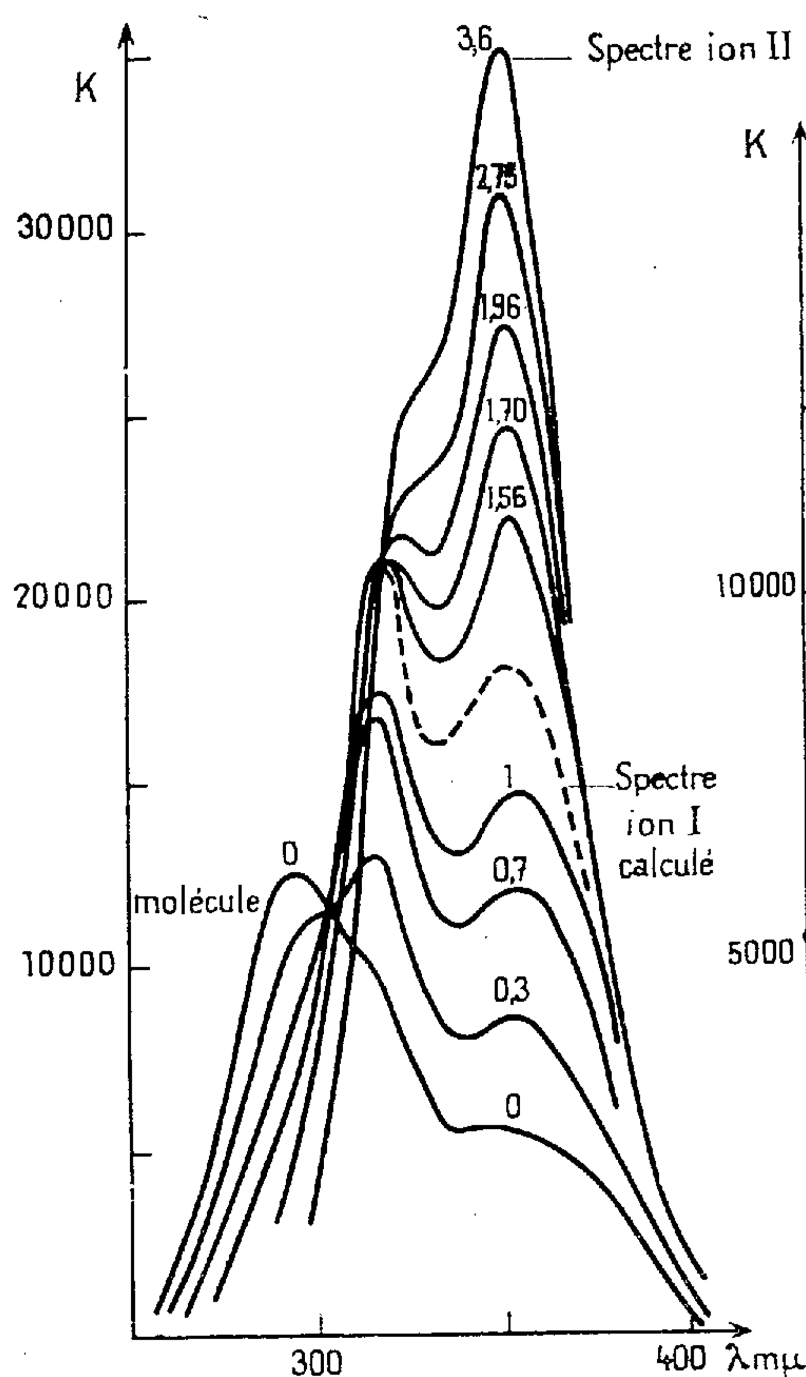


Fig. 1.

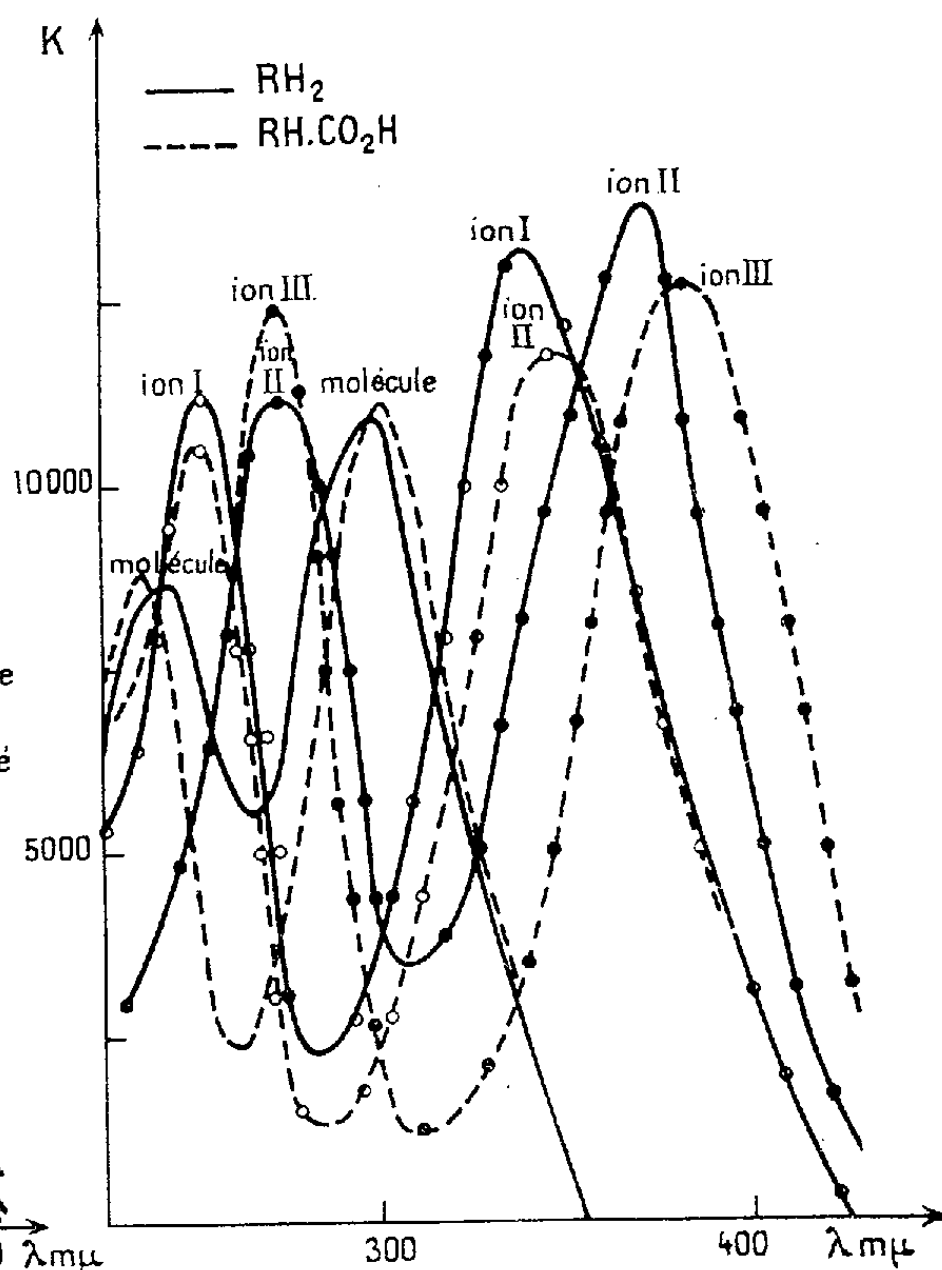


Fig. 2.

pK_1 peut être calculé à partir de la formule (1), ce qui donne 0,78. On a utilisé également la longueur d'onde de 355 mμ, maximum d'absorption du premier ion dont on vient de déterminer le spectre; appliquant (1) à des solutions de pH 0,3, 0,7 et 1, on obtient une valeur moyenne: $pK_1 = 0,68$.

Pour le calcul de pK_2, on opère à pH $> 1,60$ où ne coexistent que les premier et deuxième ions, et à $\alpha = 363$ mμ, ce qui permet d'atteindre la proportion du deuxième ion, donc pK_2; soit $pK_2 = 1,97$.

Par électrométrie, on a trouvé, pour une solution 0,05 M de croconate titrée par HCl : 2,08 (et 1,90 en présence de NaCl 0,25 M). On remarquera la force de l'acide croconique due à l'intense résonance de l'ion [4], qui ne

se comporte pas comme un ènediol α, α'-cétonique puisqu'il ne donne pas de vagues polarographiques anodiques.

Spectres de RH_2 *et* $RH(CO_2H)$. — La fonction acide carboxylique est probablement si forte que les deuxième et troisième ions de $RH(CO_2H)$ sont comparables respectivement aux premier et deuxième de RH_2.

pK_1 n'a pu être évalué pour $RH(CO_2H)$, le spectre du premier ion semblant trop voisin de celui de la molécule. Valeurs des pK calculées :

	pK_1.	pK_2.	pK_3.
RH_2	2,9	7,4	–
$RH(CO_2H)$	–	2,9	7,8

Ils sont suffisamment éloignés pour que leur détermination ne présente pas de difficulté; l'ionisation provoque un effet bathochrome qui, pour l'ion le plus alcalin, est plus sensible chez $RHCO_2H$ que chez RH_2. On a représenté seulement les spectres des espèces pures, et non de leurs mélanges à divers pH (*fig.* 2).

L'analogie des spectres de RH_2 et de $RH(CO_2H)$ élimine la structure (*a*) pour RH_2, puisqu'elle est exclue pour le dérivé carboxylé.

Spectres de RH_4 *et* $RH_3(CO_2H)$. — Contrairement aux précédents, ces spectres ne présentent plus qu'une bande au lieu de deux, sa longueur d'onde étant sensiblement moyenne arithmétique des longueurs d'onde de ces deux bandes.

	pK_1.	pK_2.	pK_3.
RH_4	3,70	11,35	–
$RH_3(CO_2H)$	–	3,70	11,95

RH_2 et RH_4 sont réducteurs, mais RH_2 est bien plus sensible à l'oxydation par l'air que RH_4; cependant, RH_4 donne une vague anodique en milieu alcalin, et non RH_2. Les formes acides sont incolores, et les formes ionisées sont colorées en jaune.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) ARCAMONE, PRÉVOST et SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953.

(2) Nous avons constaté, en plus, que la polarographie de RH_4 fournit encore une vague très négative ($E_{1/2} = -1,10$ V) de 2 F. La réduction sur mercure donne lieu à la disparition progressive du spectre de RH_4, en même temps qu'à l'apparition d'une boue noirâtre au sein de la solution. En employant le plomb ou le zinc comme cathode, ceux-ci se recouvrent d'une pellicule noire.

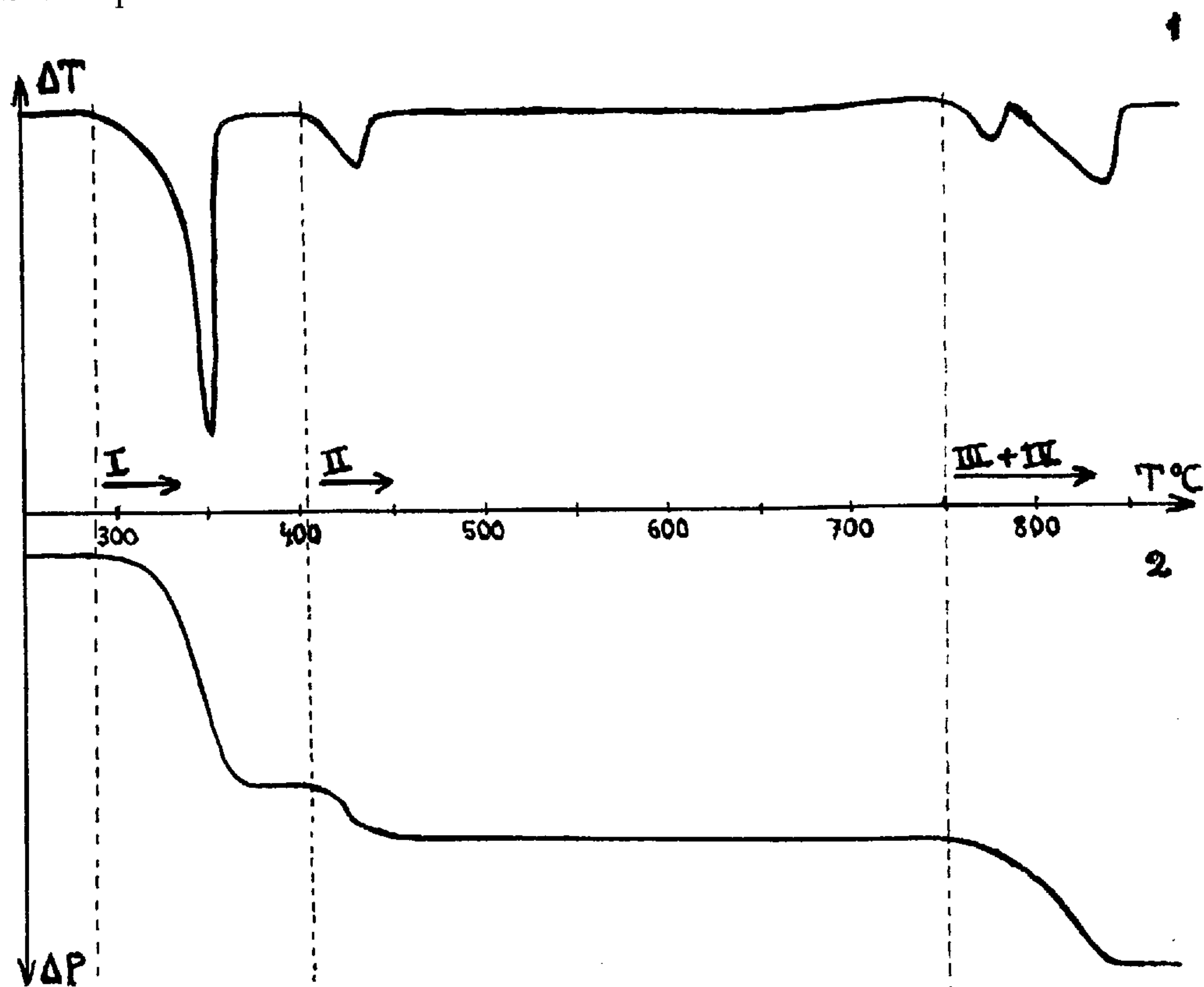
(3) YAMADA, MIZUNO et HIRATA, *Bull. Chim. Soc. Japon*, 31, 1958, p. 543.

(4) WEST, NIU, POWELL et EVANS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6204.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV*
Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution thermique du tétrachlorure de niobium* $NbCl_4$. Note (*) de MM. **Philippe Frère** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le niobium, dans ses dérivés chlorés, peut présenter les états d'oxydation de 2 à 5. Schäfer [1], [2] a étudié : le tétrachlorure $NbCl_4$, le trichlorure qui présenterait de larges écarts à la composition stœchiométrique tels que le rapport Cl/Nb serait compris entre 3,13 et 2,67, $NbCl_2$ qu'il a obtenu par action du niobium sur le trichlorure à 800° C.



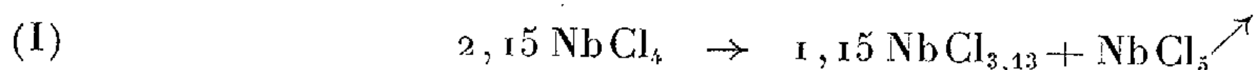
Analyse thermique différentielle (1) et thermopondérale (2) de $NbCl_4$ en atmosphère d'argon pur.

Dans le but d'établir les zones de stabilité des différents termes et d'élucider le mécanisme de leur décomposition, nous avons désiré tout d'abord bien connaître le tétrachlorure $NbCl_4$. Nous l'avons préparé par action d'un excès de $NbCl_5$ sur du niobium métallique à 99,5 % : le pentachlorure en excès est éliminé par sublimation sous vide à 130° C [3].

L'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale (*fig.* 1) permettent de fixer les caractères de l'évolution thermique, à la vitesse de 150°/h en atmosphère d'argon pur, du tétrachlorure de nobium : les

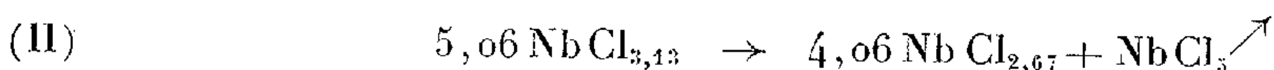
phases qui se forment sont identifiées par diffraction X. Ces trois méthodes permettent de tracer le tableau suivant de l'évolution thermique.

A partir de 290° C le tétrachlorure $NbCl_4$ se dismute suivant la réaction très endothermique (anomalie I) :



$$\text{(I)} \qquad 2,15\,NbCl_4 \rightarrow 1,15\,NbCl_{3,13} + NbCl_5 \nearrow$$

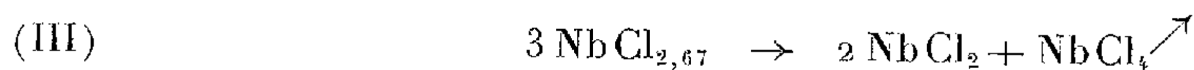
Le composé $NbCl_{3,13}$, identifié par son diagramme X, a sa formule déterminée par analyse : la variation de poids entraînée par cette évolution est en accord avec la formation de ce composé. La phase $NbCl_{3,13}$ est stable jusqu'à 405° C, température à laquelle elle commence à se dismuter (anomalie II) :



$$\text{(II)} \qquad 5,06\,NbCl_{3,13} \rightarrow 4,06\,NbCl_{2,67} + NbCl_5 \nearrow$$

la variation de poids enregistrée confirme la formule $NbCl_{2,67}$ déterminée analytiquement.

A partir de 750° C le chlorure $NbCl_{2,67}$ se décompose en deux étapes successives non séparables à l'analyse thermopondérale, dont la courbe n'accuse qu'un très léger changement de pente, mais parfaitement distinctes à l'analyse thermique différentielle. L'étude par diffraction X indique qu'entre les deux transformations, à 790° C, existe $NbCl_2$ qui se décompose immédiatement; le résidu de la thermolyse est du niobium et la perte de poids indique que les deux transformations successives peuvent s'écrire :



$$\text{(III)} \qquad 3\,NbCl_{2,67} \rightarrow 2\,NbCl_2 + NbCl_4 \nearrow$$



$$\text{(IV)} \qquad 2\,NbCl_2 \rightarrow Nb + NbCl_4 \nearrow$$

L'ensemble de ces deux réactions (III) et (IV) avait été observé [1], [4] sans qu'un terme intermédiaire n'ait été signalé.

On peut remarquer que le tétrachlorure de niobium gazeux, qui doit être constitué de molécules $NbCl_4$ individualisées, existe à une température bien supérieure à celle qui voit le début de la décomposition de $NbCl^4$ solide : ce solide ne serait pas du type moléculaire mais bien plutôt du type macromoléculaire. L'étude des propriétés magnétiques doit donner, à ce sujet, de précieuses indications.

Nous nous proposons d'étudier, d'une manière analogue, l'évolution thermique de $TaCl_4$ et les réactions qui interviennent entre l'hydrogène et $NbCl_4$ ou $TaCl_4$ au cours d'une lente élévation de la température.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) H. SCHÄFER et K. D. DOHMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 300, 1959, p. 1-25.
(2) H. SCHÄFER et P. KAHLENBERG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 305, 1960, p. 291-326.
(3) H. SCHÄFER, C. COSER et L. BAYER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 256, 1951, p. 358.
(4) C. H. BRUBAKER et R. C. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3690.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les borures de molybdène et de tungstène* MoB_4 *et* WB_4, *composés nouveaux.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Jacques Helgorsky**, présentée par M. Louis Hackspill.

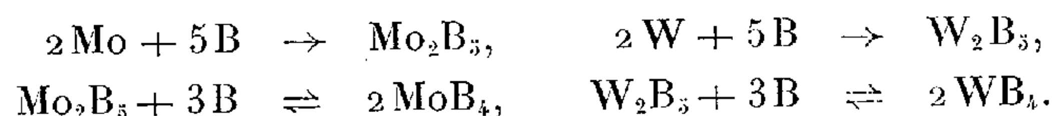
Préparation et identification d'un borure de molybdène et d'un borure de tungstène, de même type MB_4, quadratiques, isomorphes. Ces composés, non signalés jusqu'alors, sont obtenus par union des deux corps simples; un fort excès de bore permet la combinaison totale du molybdène ou du tungstène, à 1400°. Ils sont dissociés totalement à 1600° avec mise en liberté de bore et formation du borure M_2B_5, réaction réversible qui a lieu en sens inverse de 1100 à 1400°.

Cinq borures de molybdène et quatre borures de tungstène ont été identifiés, jusqu'alors, sans ambiguïté. Quatre borures sont de même type pour ces deux éléments : M_2B, MB, MB_2, M_2B_5, mais le molybdène donne de plus Mo_3B_2; le borure MB est dimorphe; MB_2 n'est stable qu'à température élevée, et ne peut être conservé que par trempe; ainsi à 1600°, Mo_2B_5 se dissocie en MoB_2 avec mise en liberté de bore.

1. — Nous avons préparé et identifié un nouveau borure, le plus riche en bore de tous : MB_4. L'identification est faite par spectre de Debye-Scherrer et par analyse chimique.

La phase MB_4 apparaît assez facilement; il suffit de porter à 1100° sous vide un mélange des deux corps simples, comprimés à 20 t/cm², avec au moins trois atomes de bore par atome de molybdène ou de tungstène. Elle coexiste toujours avec M_2B_5. En augmentant la proportion de bore dans le mélange mis en jeu, la phase M_2B_5 diminue progressivement alors que la phase MB_4 augmente.

Le rendement en borures MoB_4 et WB_4 augmente, tout d'abord, avec la température — un optimum se situe vers 1400° — et avec la proportion de bore utilisée. Pratiquement, il est sans intérêt de dépasser 10 atomes de bore par atome de molybdène ou de tungstène. Si la température est trop basse ou trop élevée, on n'obtient que le borure Mo_2B_5 ou W_2B_5 : c'est le cas à 1000 et 1600°. Nous avons, alors, réalisé les réactions :



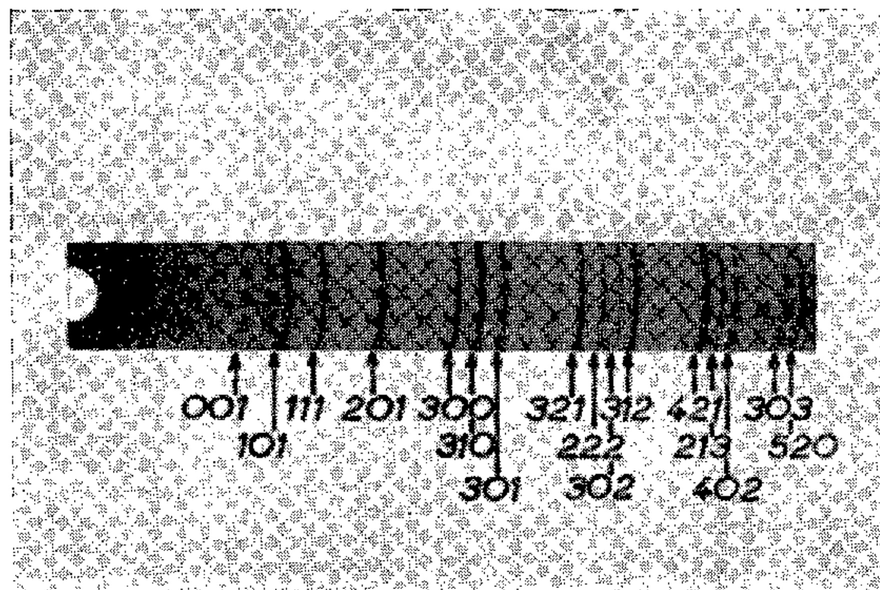
$$2Mo + 5B \rightarrow Mo_2B_5, \qquad 2W + 5B \rightarrow W_2B_5,$$
$$Mo_2B_5 + 3B \rightleftharpoons 2MoB_4, \qquad W_2B_5 + 3B \rightleftharpoons 2WB_4.$$

L'analyse chimique a porté sur un produit exempt de borure M_2B_5; elle doit distinguer le bore libre et le bore combiné. Un traitement à l'eau régale (1 HNO_3 + 2 HCl), à 15°, pendant 1 h solubilise le borure seul. On dose chacun des deux éléments dans la solution obtenue : bore, par titrage au pH-mètre du complexe formé par le *d*-mannitol — molybdène, par gravimétrie de MoO_3, résidu de la thermolyse à 550° du molybdate d'α-benzoïne-oxime — tungstène, par gravimétrie de WO_3, résidu de la thermolyse à 750° du tungstate de cinchonine.

De multiples dosages ont été faits, portant sur diverses préparations. Ils concordent d'une manière très satisfaisante. Le borure préparé contient un atome de molybdène ou de tungstène, pour quatre atomes de bore.

2. — WB_4 et MoB_4 sont quadratiques, avec des paramètres quasiment identiques, soit pour WB_4 : $a = 6,34$ Å, $c = 4,50$ Å; les densités déterminées au pycnomètre, dans l'eau distillée, sont : MoB_4, $d^{4}_{18} = 4,8$; WB_4, $d^{4}_{18} = 8,3$. Ces nombres correspondent à quatre molécules par maille; les densités théoriques sont respectivement : 4,96 et 8,40.

Les borures MoB_4 et WB_4 se différencient largement des tétraborures connus, par la valeur des paramètres. Ainsi, CeB_4, ThB_4, UB_4, sont aussi quadratiques avec quatre molécules par maille, mais ces derniers ont un rapport c/a notablement plus faible que pour MoB_4 et WB_4, soit respectivement $c/a = 0,568$, 0,567, 0,562, au lieu de 0,71 (1).



3. — Nous avons fait une étude chimique des deux borures nouveaux, stabilité thermique et action du carbone, notamment.

MoB_4 et WB_4 sont dissociés à partir de 1600° avec perte de bore et transformation en borures inférieurs : Mo_2B_5 et MoB, W_2B_5 et WB.

Ces mêmes borures sont obtenus par action du carbone, mais à température plus basse. A 1400°, par exemple, WB_4 disparaît en 1 h s'il est mélangé avec 8 g % de carbone. Il se comporte ainsi comme d'autres borures, dont ThB_4, mais ce dernier donne un borure supérieur : ThB_6.

La dissociation de MoB_4 et celle de WB_4 au-dessous de 1600°, avec formation de borures inférieurs, ainsi que l'influence favorable du carbone sur cette transformation, expliquent que le tétraborure n'ait pas été obtenu par les divers auteurs qui ont étudié avant nous les systèmes Mo-B et W-B (2) (3).

La figure ci-dessus représente le spectre de diffraction X, obtenu pour WB_4 (montage Seeman-Bohling, pour la raie K_α du cuivre); les raies sont repérées par leurs indices.

La position des raies et leurs intensités sont rassemblées dans le tableau suivant :

Densité (Å) observée.	Densité (Å) calculée.	*hkl*.	Intensités.	Densité (Å) observée.	Densité (Å) calculée.	*hkl*.	Intensités.
4,48	4,48	001	tf	1,572	1,58	222	f+
3,65	3,66	101	F	1,53	1,53	302	f+
3,14	3,17	111,200	m+	1,49	1,49	312,401,330	m+
2,58	2,59	201	TF	1,344	1,35	421	m+
2,11	2,11	300	m+	1,341	1,35	203	m+
2,00	2,00	310	TF	1,313	1,32	213	m
1,90	1,90	301	m	1,287	1,29	402	m
1,63	1,63	321	m+				

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) Zalkin et Templeton, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 391.

(2) Kiessling, *Acta Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 893.

(3) Steinitz, Binder et Moskowitz, *J. Metals*, 4, 1952, p. 983.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Température de cuisson d'une argile et propriétés physiques.* Note (*) de M. **Marcel Guillot** et Mlle **Denise Halot**, transmise par M. René Fabre.

Après étalonnage de la méthode à l'aide d'échantillons de durées de cuisson variables mais connues, fabriqués avec une argile déterminée, on peut évaluer, à partir des résultats fournis par la thermobalance et par la diffraction de rayons X, la température approximative de cuisson d'une terre cuite, si elle a été fabriquée avec la même argile.

De nombreux travaux ont été consacrés [1] aux changements de structure cristalline qui accompagnent la cuisson des argiles. Les transformations corrélatives de la cuisson peuvent également être étudiées en suivant les variations d'une propriété physique comme, par exemple, la dilatation, selon la méthode classique de Chévenard. Mais lorsqu'on se trouve en face de terres cuites d'origine inconnue, et que le problème posé par l'ethnographe ou par l'archéologue est de savoir si l'étude physicochimique de l'objet examiné peut permettre de préciser les conditions technologiques de sa fabrication, la première question est de chercher à connaître la température de cuisson; peut-elle être déduite des propriétés physiques de l'argile cuite?

Dans une publication antérieure, l'un de nous avait procédé, à la demande de P. Cintas [2], à l'examen d'un certain nombre d'échantillons de terres cuites provenant de fouilles puniques. Les deux méthodes qui avaient paru les plus intéressantes étaient la spectrographie d'émission ultraviolette, permettant de connaître la composition chimique globale, d'une part, et la diffraction de rayons X par la méthode de Debye et Scherrer, permettant d'étudier la structure cristalline, d'autre part. Mais le résultat qui avait été trouvé était que, malgré une grande ressemblance de composition chimique, une différence de structure assez importante apparaissait entre les terres cuites très anciennes (VIIe et VIIIe siècles avant J.C.), qui étaient peut-être importées du Moyen-Orient, et les poteries plus récentes (IIIe ou IVe siècle avant J.-C.) qui étaient certainement indigènes. Il s'agissait donc de savoir si les différences de constitution cristalline constatées provenaient d'une origine différente des argiles utilisées, ou si, l'argile étant la même, elles provenaient d'une différence dans les conditions de cuisson.

Avant de nous adresser aux terres archéologiques, nous nous sommes d'abord attachés à suivre sur des argiles provenant d'un gisement tunisien encore exploité et voisin des sites archéologiques, les différences de propriétés physiques qui accompagnent la cuisson. Nous avons employé, d'une part, la méthode de la thermobalance, et, d'autre part, la diffraction Debye et Scherrer. Nous avons travaillé sur une argile de Gamarth et sur une

argile de Nabeul. A titre de comparaison, quelques essais ont été effectués également sur une argile américaine provenant d'un gîte voisin de Oaxaca, dans le Sud du Mexique, et dans une province archéologique de civilisation zapothèque. Nous avons également procédé à des analyses chimiques des argiles par les procédés classiques. L'argile de Nabeul répondait à la composition suivante : perte au feu, 23,14 %; silice totale, 40,17; Fe_2O_3, 4,25; Al_2O_3, TiO_2, 11,57; CaO, 18,62. La cuisson des échantillons a été réalisée à partir d'une pâte obtenue par malaxage de l'argile avec de l'eau distillée, pâte avec laquelle on a façonné des éprouvettes cylindriques de 1 cm de diamètre et de 5 cm de longueur. Elles ont été maintenues d'abord à 100-105° C pendant 15 h, pour élimination de l'eau d'interposition, puis cuites dans un four tubulaire à baguettes de carborundum, dont la température était mesurée à l'aide d'un couple platine-platine rhodié. La cuisson a été effectuée, suivant les échantillons, à 600, 700, 800 ou 900°, le temps de cuisson étant tantôt de 1 h, tantôt de 9 h. L'examen à la thermobalance de Chévenard se faisait sur chaque échantillon (cuit ou non cuit) et portait sur une prise d'essai d'un poids voisin de 1 g. La variation de température était de 100° par heure, uniformément, de 20 à 1000°. La température était mesurée au couple thermoélectrique dans des conditions où l'équilibre thermique était assuré. On procédait à l'enregistrement photographique direct. On a opéré par comparaison, de la même manière, avec une éprouvette de calcite pure. Il résulte de l'examen des courbes, d'où l'on déduit facilement la perte au feu, que celle-ci varie de la manière suivante, en fonction des conditions de cuisson (en %).

			Durée de cuisson.	
			1 h.	9 h.
Pas de cuisson		23,14	–	–
Cuisson	600°	–	16,8	13,1
	700°	–	9,8	5,8
	800°	–	3,1	1,2
	900°	–	0,5	–

On voit donc que la simple lecture de la perte au feu sur la courbe permet de connaître approximativement la température de cuisson préalable de l'échantillon. Toutefois, la durée de cuisson influe aussi, et il en résulte que dans l'incertitude où l'on est de la valeur de cette durée, la température ne peut être fixée qu'avec une approximation assez grande, qui est de ± 25° entre 600 et 800° et ± 35° entre 800 et 900°. Quand le chauffage préalable a dépassé 850° pendant 9 h, ou 1000 pendant 1 h, la perte au feu devient sensiblement nulle. Il résulte de la forme de la courbe (perte au feu-température) que plus on se rapproche de 1000°, plus la méthode est imprécise. Cette perte au feu représente la somme de la décarbonatation (14,63 % pour l'argile non cuite) de la calcite contenue dans l'argile, et de la perte d'eau de constitution.

L'examen comparé des spectres de diffraction de Debye et Scherrer fournis, d'une part, par l'argile crue ou les différentes argiles cuites, et, d'autre part, par des minéraux de référence (kaolinite, montmorillonite, muscovite, mullite; quartz α, cristobalite; calcite, aragonite; chaux vive), montre que dans le spectre de l'argile crue apparaissent nettement les raies de la kaolinite, de la muscovite, du quartz et de la calcite, les raies les plus nettes étant celles de ces deux derniers minéraux. Sur l'argile cuite, on retrouve toujours le diagramme du quartz, quelle que soit la température de cuisson, et quelle que soit sa durée; ce serait seulement au-dessus de 1100° qu'il commencerait à s'affaiblir. En ce qui concerne la calcite, l'affaiblissement débute à 600°; à 700° il est considérable. Après 9 h à 700°, seule la raie la plus forte subsiste. A 800° en une heure, la totalité des raies de la calcite a disparu, mais au-dessus de 800° apparaissent des raies supplémentaires qui se développent si la cuisson est prolongée, ou si la température s'élève encore; elles semblent correspondre aux silicates monocalciques α et β (c'est-à-dire pseudo-wollastonite et wollastonite). Le seul examen du diagramme de rayons X permet donc, par repérage des raies, de contrôler les conditions de cuisson déjà fournies par la thermobalance.

Les essais que nous avons pratiqués sur les deux autres argiles signalées font apparaître des différences légères, mais, dans l'ensemble, les phénomènes gardent la même allure. Toutefois, pour que les conclusions puissent être certaines, il est nécessaire d'étalonner la méthode dans chaque cas, comme nous l'avons fait plus haut, à partir d'une argile fraîche et d'échantillons de durées de cuisson connues.

Tout ceci n'est valable que si l'examen des argiles cuites est fait *aussitôt après cuisson*, ou, tout au moins, quelques jours ou quelques semaines plus tard.

Nous examinerons dans une publication ultérieure les résultats fournis par les argiles cuites conservées très longtemps dans le sol.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

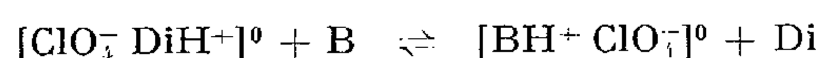
(1) On trouvera une bibliographie d'ensemble dans D. Halot, *Recherches sur la technologie des terres cuites anciennes* (*Thèse Doct. d'État Pharm.*, Paris, 1958) (sous presse).

(2) P. Cintas, *Céramique punique*, Publications de l'Institut des Hautes Études de Tunis, 3e volume, Paris, Klincksieck, 1950, p. 434-442.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage des amines par l'acide perchlorique en milieu anhydre. Application de la méthode polarovoltrique.* Note (*) de MM. **Jacques Émile Dubois** et **Pierre Camille Lacaze**, présentée par M. Georges Champetier.

Plusieurs amines aliphatiques et aromatiques sont dosées dans cinq solvants organiques grâce parfois à l'utilisation du perchlorate de diéthylanilium (PDA). La constante d'ionisation de la diéthylaniline ainsi que la constante de l'équilibre



$$[ClO_4^- DiH^+]^0 + B \rightleftharpoons [BH^+ ClO_4^-]^0 + Di$$

ont été estimées en tenant compte de l'existence de paires d'ions dans l'acide acétique.

Un polarovoltmètre du type différentiel mis au point ces dernières années au laboratoire ([1]) a reçu de nombreuses applications en Chimie analytique [milieu aqueux ([2]), ([3]); milieu anhydre ([5]), ([6])].

Principe de la méthode : Mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes isométalliques qui font partie d'un circuit d'électrolyse dont l'intensité de courant est fortement réduite par une résistance en série. La tension de référence est arbitraire et se trouve être celle du milieu de dosage; la connaissance de sa valeur propre est superflue, et la recherche des conditions expérimentales n'exige pas de tracé préalable des courbes de polarisation.

Dans cette Note on étudie les dosages d'un certain nombre d'amines par $HClO_4$ dans cinq solvants.

1. Dosages dans divers solvants. — Tous les dosages ont été pratiqués dans des solutions d'amines dont la normalité était comprise entre 0,02 et 0,05 N et dont la teneur en eau n'excédait pas 0,5 %.

Les formes des courbes de dosages peuvent être assez différentes de la courbe classique en S de la potentiométrie ([7]). Dans le tableau ci-après nous n'indiquerons que les sauts de potentiels caractéristiques, ainsi que la correspondance (notée en pour-cent) entre le point d'inflexion et le point de neutralisation donné par l'indicateur.

A. *Acide acétique* (Ac OH). — Seules deux amines sont dosables directement : la diéthylaniline et la diméthylaniline. La monométhylaniline et l'aniline, susceptibles de s'oxyder, donnent de mauvais résultats.

Les cinq dernières amines (butylamine à pyridine) ne sont pas dosables directement. Cependant si l'on ajoute à leur solution une faible quantité d'une solution de PDA (rapport PDA/amine très faible), on obtient [colonne 2 (PDA)] un saut de potentiel qui correspond exactement au point de neutralisation. Le même phénomène s'observe si, au lieu d'ajouter du PDA, on ajoute du perchlorate de diméthylanilinium. Avec l'aniline et la monométhylaniline, le PDA est sans action.

B. *Acétonitrile, nitrobenzène, MIBC* (*méthylisobutylcétone*). — Dans ces solvants, la diéthylaniline donne une bonne courbe de dosage. Les autres amines donnent des dosages de qualités variables, qui peuvent être améliorés par l'apport du PDA (l'aniline et la

	Solvants.								
	Acide acétique.		Acétonitrile.		Méthanol.	Nitrobenzène (*).		MIBC (**).	
Amines.	1. $\Delta E =$	2(PDA). $\Delta E =$	1. $\Delta E =$	2(PDA). $\Delta E =$	1. $\Delta E =$	1. $\Delta E =$	2(PDA). $\Delta E =$	1. $\Delta E =$	2(PDA). $\Delta E =$
Diéthylaniline	500 (100 %)	–	480 (100 %)	–	10	165 (100 %)	–	125 (100 %)	–
Diméthylaniline	150 (100 %)	–	70 (100 %)	–	2,5	200 (100 %)	–	0	–
Monométhylaniline	0	–	10 (100 %)	–	7,5	8,5 (100 %)	–	0	–
Aniline	0	–	0	–	10	Oxydation	–	0	–
Butylamine	0	100 (100 %)	135 (98 %)	360 (100 %)	140 (100 %)	205 (100 %)	160 (100 %)	35 (100 %)	300 (100 %)
Dibutylamine	0	100 (100 %)	145 (100 %)	200 (100 %)	45 (100 %)	145 (100 %)	210 (100 %)	235 (100 %)	370 (100 %)
Triéthylamine	0	250 (100 %)	250 (100 %)	205 (100 %)	65 (100 %)	105 (96 %)	280 (100 %)	290 (100 %)	330 (100 %)
Pipéridine	0	150 (100 %)	90 (98 %)	175 (100 %)	60 (100 %)	200 (100 %)	250 (100 %)	175 (98 %)	275 (100 %)
Pyridine	0	150 (100 %)	0	125 (100 %)	15 (100 %)	150 (100 %)	200 (100 %)	30 (100 %)	250 (100 %)

(*) ClO_4H est dissous dans une solution de nitrobenzène + dioxanne (20 %).
(**) ClO_4H est dissous dans du dioxanne pur.
ΔE correspond au saut de potentiel maximal en millivolts enregistré lors d'une addition de titrant égale à 1/50e de centimètre cube.

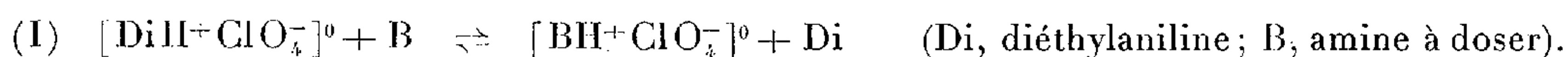
monométhylaniline font exception). Lorsque le point d'inflexion est trouvé avant le point équivalent, l'addition du PDA rétablit la correspondance exacte entre les deux points expérimentaux.

C. *Méthanol.* — La courbe de dosage de la diéthylaniline est mauvaise. Le PDA est alors sans action sur les amines.

2. Influence du PDA. — Le simple fait d'ajouter du PDA à une solution d'amine à doser suffit parfois à modifier complètement la courbe de dosage, en apportant en général une nette amélioration.

Nous avons fait l'hypothèse que dans le cas du PDA, il y a déplacement de la diéthylaniline de son perchlorate.

Par une étude spectrophotométrique dans l'ultraviolet, nous avons pu vérifier l'existence dans AcOH de l'équilibre entre paires d'ions du type

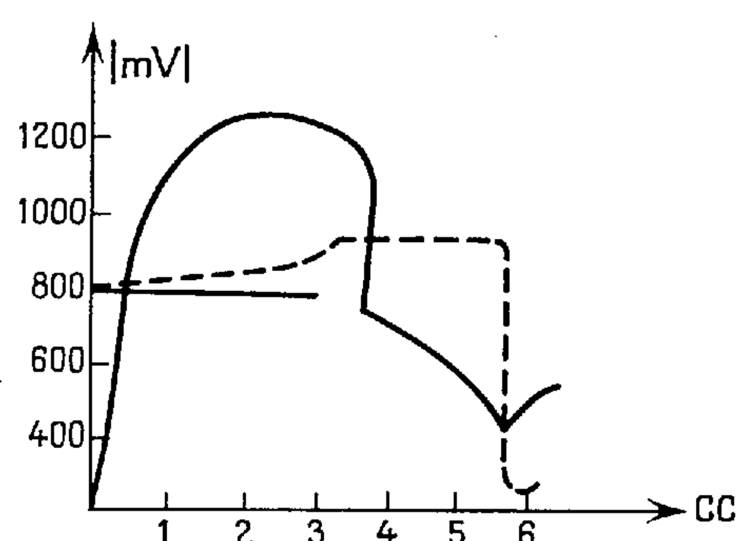


(I) $[DiH^+ClO_4^-]^0 + B \rightleftharpoons [BH^+ClO_4^-]^0 + Di$ (Di, diéthylaniline; B, amine à doser).

Lorsqu'il y a équilibre (I) le saut de potentiel correspond à la disparition des traces de Di. Cette même étude nous a permis de calculer la constante de l'équilibre (I) $K_I = 1{,}6$ pour B = pyridine, ainsi que la constante d'ionisation de Di, $K^i_{DH} = 0{,}6$ [notations employées par Kolthoff ([8])].

3. Titrage de mélanges. — Nous citerons comme autre application du PDA son emploi dans le titrage pipéridine-pyridine dans MIBC. En l'absence de PDA, la courbe de dosage du mélange présente deux

points d'inflexion correspondant respectivement à la neutralisation de la pipéridine et de la pyridine. Le deuxième point d'inflexion, moins net que le premier, est amélioré en ajoutant un peu de PDA à la solution.



Sans P. D. A.	Avec P. D. A.
$\Delta E_1 = 105$ 98 % $\Delta E_2 = 20$ 100 %	$\Delta E_1 = 0$ $\Delta E_2 = 300$ 100 %

La méthode polarovoltrique outre la voie à de nombreux dosages organiques; l'utilisation du PDA se révèle très intéressante pour les nombreux cas où le dosage direct par l'acide perchlorique paraît impossible.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) J. E. Dubois, P. Maroni et W. Walisch, *Annales Universitatis Saraviensis*, 1952, p. 237-241 et 319-325.

(2) J. E. Dubois et W. Walisch, *Annales Universitatis Saraviensis*, 1, 1952, p. 326-331; J. E. Dubois et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1161 et 1289.

(3) J. E. Dubois, M. R. Ashworth et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1453.

(4) *Mises au point de Chimie analytique* (Collection Gautier), Masson, Paris, 1957, chapitre Polarovoltrie (J. E. Dubois), p. 135-159.

(5) H. Reuschl, *Dipl. Ing. Chim.*, Sarrebruck, janvier 1957; J. E. Dubois, M. R. F. Ashworth et H. Reuschl, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(6) J. E. Dubois et A. Guillaume, *Dosages d'acides organiques* (résultats non publiés).

(7) P. C. Lacaze, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1959.

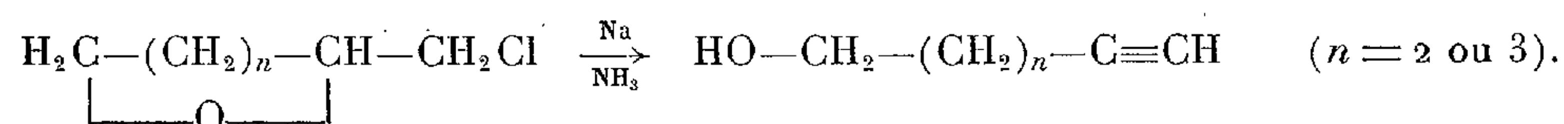
(8) J. M. Kolthoff et S. Bruckenstein, *J. Amer. Soc.*, 78, 1956, p. 1.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'hexyne-5 triol-1.2.3 à partir de l'acide kojique.* Note (*) de M. **Valentin Hérault**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide hexahydrokojique, dont les fonctions alcools secondaires ont été bloquées par la méthyléthylcétone, et la fonction alcool primaire transformée en éther chloré, est soumis à l'action du sodium dans l'ammoniac liquide. On constate une ouverture partielle du cycle dioxolanique. Les produits de la réaction, hydrolysés en milieu chlorhydrique, conduisent à l'hexyne-5 triol-1.2.3, ou propargyl glycérol.

L'action des métaux alcalins sur les époxydes β-halogénés en solution dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, permet de préparer des alcools éthyléniques. Au sein de l'ammoniac liquide, la réaction évolue vers l'obtention d'alcools acétyléniques [1], [2]. Ces réactions ont été étudiées à partir des cycles tétrahydrofuranniques et tétrahydropyranniques. En particulier, E. R. Jones, L. Crombie et leurs collaborateurs [3], [4], à partir du chlorure de tétrahydrofurfuryle et de l'α-chlorométhyltétrahydropyranne, ont préparé le pentyne-4 ol-1 et l'hexyne-5 ol-1.



Nous avons déjà décrit [5] l'action de l'alliage sodium-potassium sur le diméthyl-2'.2' dioxolano-4'.5'/4.5 chlorométhyl-2 tétrahydropyranne, mais l'acétalisation des deux fonctions alcools secondaires vicinales de l'acide hexahydrokojique, ou époxy-1.5 hexanetriol-2.3.6, par la méthyléthylcétone, donne avec un meilleur rendement un composé d'un emploi plus pratique. Dans ce travail nous avons alors utilisé ce dernier dérivé comme matière première pour la suite des réactions.

Par action de $SOCl_2$, nous avons préparé le *méthyléthyl-2'.2' dioxolano-4'.5'/4.5 chlorométhyl-2 tétrahydropyranne* ($C_{10}H_{17}O_3Cl$) : $É_{17}$ 142-145°; d_4^{19} 1,155; n_D^{19} 1,4740. Cl %, calculé 16,10; trouvé 15,10.

En faisant agir le sodium dans l'ammoniac liquide à — 50° C, et en catalysant la réaction par le nitrate ferrique, nous isolons, dans les produits de la distillation, trois fractions assez complexes :

a. La fraction $É_{15} < 130°$, contient un peu de méthyléthylcétone, identifiable par ses dérivés cristallisés. Cette présence s'expliquerait par une décomposition partielle de l'acétal en milieu basique; ce fait, peu fréquent, a été signalé par quelques auteurs [6], [7].

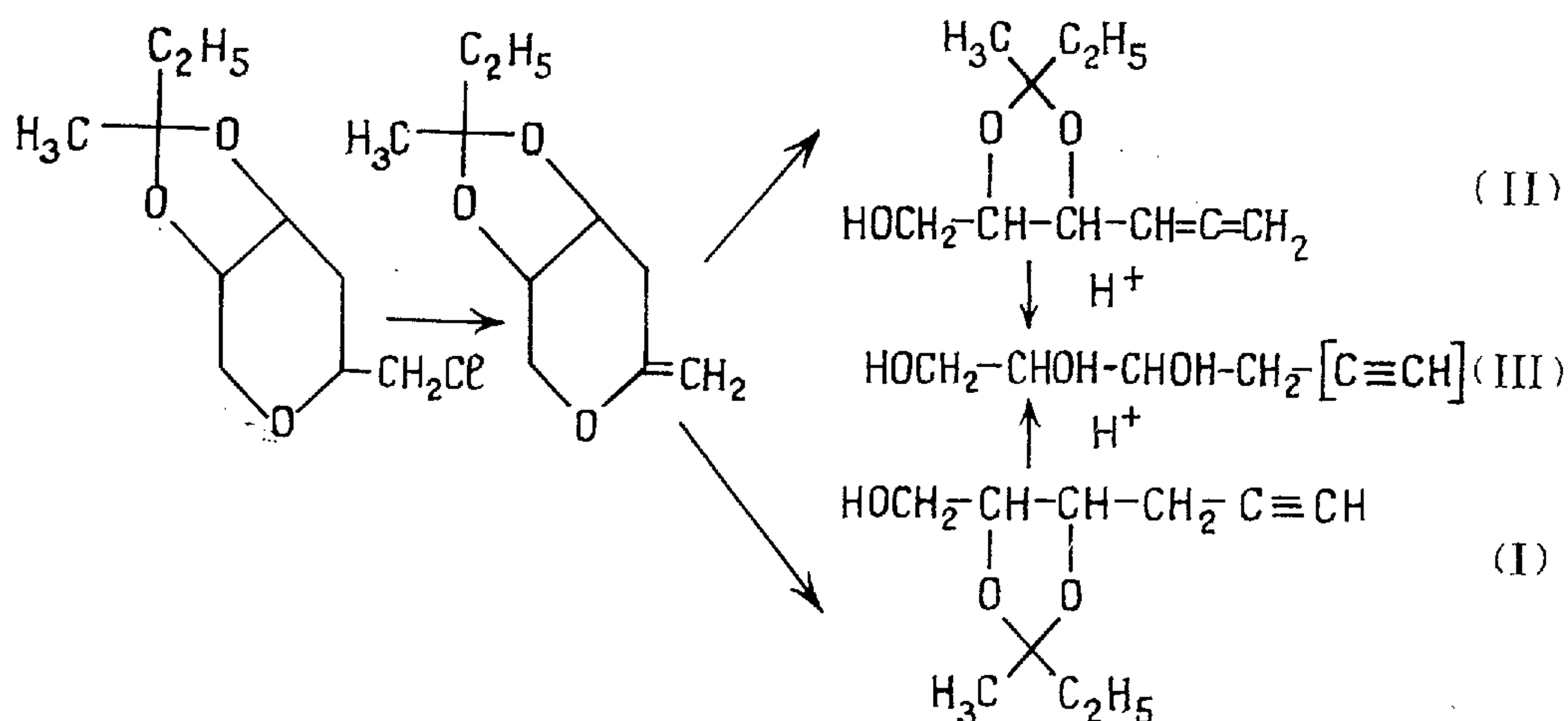
b. La fraction intermédiaire, $130° < É_{15} < 145°$, rectifiée, donne le *méthyléthyl-2.2 propargyl-4 hydroxyméthyl-5 dioxolane* (I) ($C_{10}H_{16}O_3$) : $É_{20}$ 137-140°; d_4^{20} 1,071; n_D^{20} 1,4700. Calculé %, C 65,22; H 8,70; trouvé %, C 65,20; H 8,90.

L'*ester acétique* de (I) ($C_{12}H_{18}O_4$) bout à 147-148° sous 21 mm; d_4^{20} 1,057; n_D^{20} 1,4560. Calculé %, C 63,71; H 7,96; trouvé %, C 63,65; H 8,50.

L'hydrogénation de (I) sous pression normale en présence de nickel de Raney, conduit au *méthyléthyl*-2.2 *propyl*-4 *hydroxyméthyl*-5 *dioxolane* ($C_{10}H_{20}O_3$) : $É_{15}$ 116-119°; d_4^{15} 1,002; n_D^{15} 1,4480. Calculé %, C 63,80; H 10,70; trouvé %, C 63,40; H 10,64.

L'analyse des spectres infrarouges des produits (I) provenant de diverses préparations montre, en plus de l'absorption acétylénique à 2130 cm^{-1}, une légère bande allénique vers 1940 cm^{-1}, et parfois une bande méthylénique vers 1640 cm^{-1} [8], [9]. Comme l'indiquait R. Paul en expliquant l'action du sodammonium sur le bromure de tétrahydrofurfuryle [10] la formation préalable d'un dérivé méthylénique serait suivie de l'ouverture du cycle avec migration des protons situés sur le carbone en β de l'oxygène et obtention d'un dérivé allénique (II) et d'un dérivé acétylénique (I).

c. Dans la fraction $É_{15} > 145°$, nous constatons la présence de propargyl-glycérol (III), provenant de la décomposition partielle de (I) en milieu basique.



En soumettant les produits distillés entre 130° et 180° sous 15 mm, à l'hydrolyse en milieu acide très dilué, sulfurique ou mieux chlorhydrique, nous isolons l'*hexyne*-5 *triol*-1.2.3 (ou propargyl-glycérol), liquide coloré, très visqueux, et bouillant à 170-173° sous 12 mm ($C_6H_{10}O_3$) : d_4^{17} 1,198; n_D^{17} 1,5030. Calculé %, C 55,38; H 7,69; trouvé %, C 55,42; H 7,72.

Triphényluréthane : ($C_{27}H_{23}O_6N_3$) : F 200°; N%, calculé 8,62; trouvé 8,55.

Triacétate : ($C_{12}H_{16}O_6$) : $É_{12}$ 161-164°; d_4^{17} 1,1425; n_D^{17} 1,4532. Calculé %, C 56,25; H 6,25; trouvé %, C 56,25; H 6,40.

Le dérivé cuivreux de l'hexynetriol est colloïdal et très difficile à sécher. Les spectres infrarouges du propargyl-glycérol et de son triacétate montrent une bande acétylénique très nette vers 2140 cm^{-1}, mais aucune bande allénique n'a été décelée.

Par la semi-hydrogénation et l'hydrogénation totale du propargyl-glycérol, on obtient l'hexène-5 triol-1.2.3 et l'hexanetriol-1.2.3, dont les constantes sont en très bon accord avec les deux produits déjà décrits ([5]).

(*) Séance du 16 janvier 1961.

([1]) J.-C. MONTAIGNE, *Ann. Chim.*, [12], 9, 1954, p. 340.
([2]) H. NORMANT et J. FICINI, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 731.
([3]) E. R. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 757.
([4]) L. CROMBIE et coll., *J. Chem. Soc.*, 126, 1956, p. 35.
([5]) O. RIOBÉ et V. HÉRAULT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2335.
([6]) H. KAGAN et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 699.
([7]) M. W. CRONYN et J. E. GOODRICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 3331.
([8]) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 198.
([9]) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 795.
([10]) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 842.

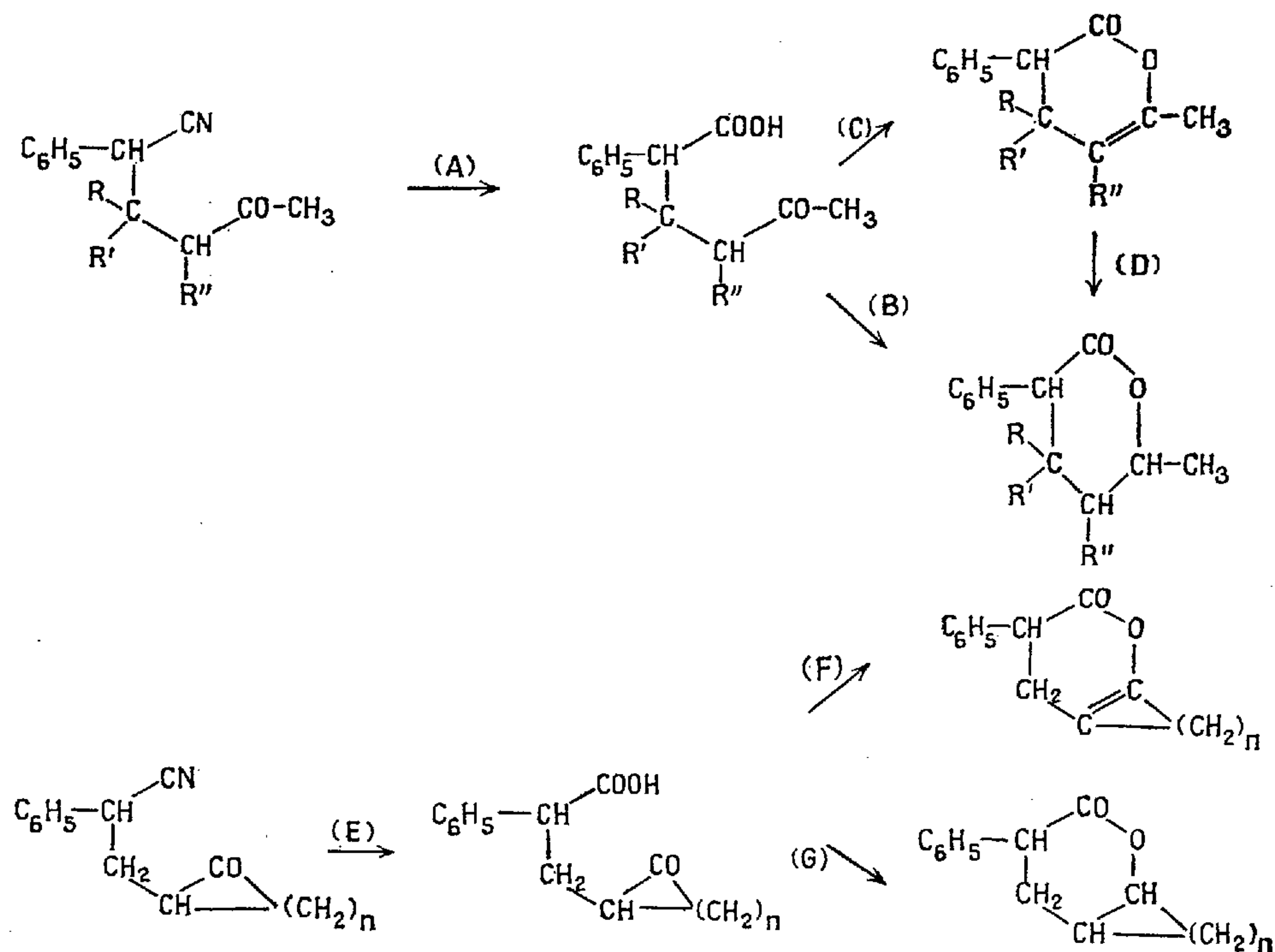
(*Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des nitriles aromatiques δ-cétoniques. Passage aux lactones.* Note (*) de MM. **Rémi Longeray** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les nitriles aromatiques δ-cétoniques, traités par le mélange de Bradsher conduisent facilement aux acides correspondants, puis aux lactones, par hydrogénation ou par traitement à l'anhydride acétique.

Les nitriles δ-cétoniques préparés par action de cyanure de benzyle sur les α-cétols ou sur les cétones β-éthyléniques correspondantes ([1]), sont hydrolysés (A et E), par chauffage à reflux en présence du réactif de Bradsher ([2]) (acide bromhydrique en solution hydroacétique).

Nous avons hydrolysé successivement les nitriles δ-cétoniques dérivant des cétones aliphatiques (A) : la méthyl-3 phényl-1 cyano-1 pentanone-4 ($R = R' = H$; $R'' = CH_3$); la diméthyl-2.2 phényl-1 cyano-1 pentanone-4 ($R = R' = CH_3$; $R'' = H$) et les nitriles δ-cétoniques dérivant de cyclanones (E) : le phényl-1 cyano-1 (cyclopentylone-2')-2 éthane ($n = 3$); le phényl-1 cyano-1 (cyclohexylone-2')-2 éthane ($n = 4$).



Les résultats sont exprimés dans le tableau I.

L'hydrogénation, en présence de nickel Raney, du sel de sodium de l'acide δ-cétonique, conduit après acidification aux lactones saturées, (B) et (G). Les résultats sont exprimés dans le tableau II.

TABLEAU I.

Nitriles δ-cétoniques.	Acides δ-cétoniques.	Rdt %.
Méthyl-3 phényl-1 cyano-1 pentanone-4	Méthyl-4 phényl-2 hexanone-5 oïque (I)	81
Diméthyl-2.2 phényl-1 cyano-1 pentanone-4	Diméthyl-3.3 phényl-2 hexanone-5 oïque (II)	58
Phényl-1 cyano-1 (cyclopentylone-2')-2 éthane	Phényl-2 (cyclohexylone-2')-3 propanoïque (IV)	60
Phényl-1 cyano-1 (cyclohexylone-2')-2 éthane	Phényl-2 (cyclopentylone-2')-3 propanoïque (III)	46

TABLEAU II.

Acides δ-cétoniques.	δ-lactones.	Rdt %.
(I)	Diméthyl-5.6 phényl-3 tétrahydropyrone-2 (V)	90
(II)..........	Triméthyl-4.4.6 phényl-3 tétrahydropyrone-2 (VI)	64
(III).........	Phényl-3 cyclopentano-5.6 tétrahydropyrone-2 (VII)	78
(IV).........	Phényl-3 octahydrocoumarine (VIII)	78

Les acides -cétoniques ont été cyclisés directement (C et F), en les traitant à reflux pendant 4 h avec un excès d'anhydride acétique suivant la méthode de Shusherina et Lévina [3]. On obtient les δ-lactones éthyléniques. Les résultats sont exprimés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Acides δ-cétoniques.	δ-lactones éthyléniques.	Rdt %.
(I).........	Diméthyl-5.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2 (IX)	76
(II)........	Triméthyl-4.4.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2 (X)	71
(III).......	Phényl-3 cyclopentèno-5.6 dihydro-3.4 pyrone-2 (XI)	80
(IV).......	Phényl-3 cyclohexèno-5.6 dihydro-3.4 pyrone-2 (XII)	68

Dans le cas de la triméthyl-4.4.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2 (X), on passe à la tétrahydropyrone-2 correspondante (VI) par hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney (D) avec un rendement de 83 %.

La phényl-3 coumarine a été atteinte par déshydrogénation de la phényl-3 octahydrocoumarine (VIII) et de la phényl-3 cyclohexèno-5.6 dihydro-3.4 pyrone-2 (XII).

L'hydrogénation catalytique de la phényl-3 cyclohexèno-5.6 dihydro-3.4 pyrone-2 (XII) fournit un stéréoisomère de la phényl-3 octahydrocoumarine (VIII *bis*) lequel déshydrogéné par le soufre conduit à la phényl-3 coumarine.

Les produits obtenus seront décrits dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

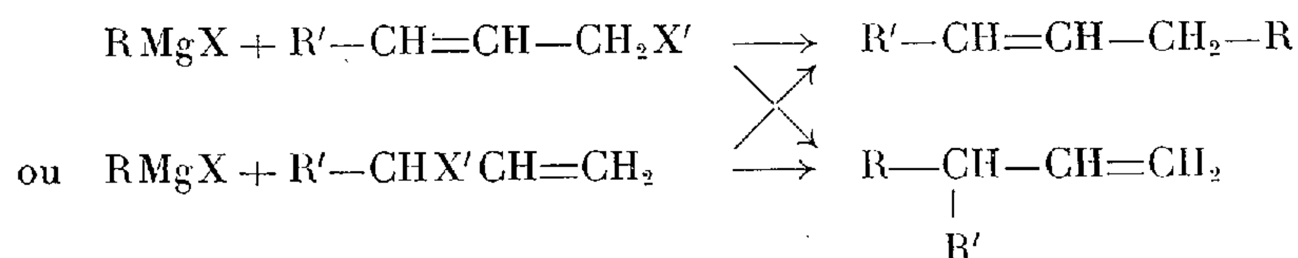
(1) R. LONGERAY et J. DREUX, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3007.
(2) C. K. BRADSHER, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 447.
(3) N. P. SHUSHERINA, R. YA LEVINA et T. A. KAMINSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk., S. S. S. R.*, 86, 1952, p. 79.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie*, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des processus réactionnels des organométalliques solvatés.* Note de Mlle **Monique Andrac**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action sur un organomagnésien chloré ou bromé de l'un ou l'autre constituant d'un couple de métamères allyliques chlorés ou bromés conduit toujours au même mélange de carbures de soudure, ce qui s'interpréterait par l'intervention d'un carbocation mésomère. L'effet de la substitution de l'iode au chlore ou au brome oblige à renoncer à une interprétation aussi simple.

Nous avons cherché à élucider le mécanisme de la réaction de condensation entre un halogénure allylique et un composé organomagnésien saturé :



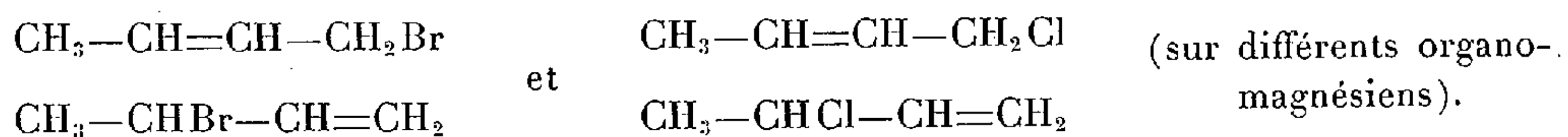
Les facteurs dont semble *a priori* dépendre le rapport des poids des deux carbures escomptés sont : la nature du métamère mis en œuvre (primaire ou secondaire); la nature des halogènes X et X'; celle des radicaux R et R'. Nous avons donc examiné séparément l'influence de ces facteurs.

Naturellement tous les essais ont été effectués dans des conditions expérimentales très comparables : même solvant, même dilution, même température, même temps d'introduction; les carbures ont été extraits et séchés par les mêmes méthodes.

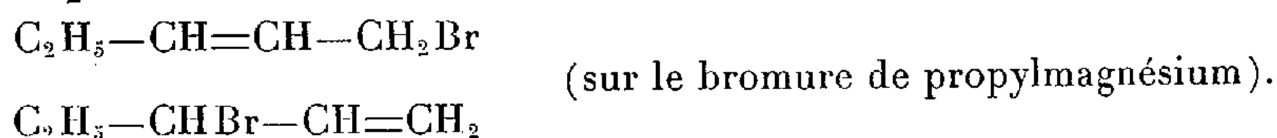
Nous nous sommes attachée à déterminer avec une précision suffisante la composition du mélange de carbures isomères obtenus. La chromatographie en phase vapeur nous a permis de le faire. Nous avons analysé les mélanges sur des colonnes O et K, c'est-à-dire dont la phase stationnaire est constituée, respectivement, par de la graisse de silicones et du polyéthylèneglycol.

Les résultats obtenus sont les suivants :

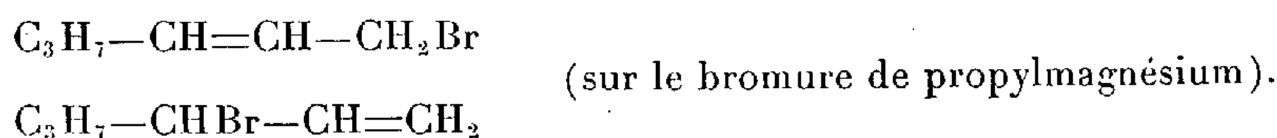
1. *Condensation de deux halogénures allyliques métamères sur le même composé organomagnésien saturé.* — 1° Bromo et chlorobutènes :



2° bromopentènes :



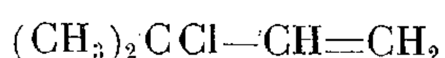
3° Bromohexènes :



Nous avons de plus fait une seule expérience sur un couple de métamères primaire-tertiaire, les chlorométhylbutènes :


$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2Cl$

(sur le bromure de propylmagnésium).


$(CH_3)_2CCl{-}CH{=}CH_2$

Le mélange de carbures obtenu est le même dans tous les cas considérés. Ces résultats s'accordent avec ceux trouvés par Henne [1] sur un autre exemple.

2. *Changement de l'halogène de l'halogénure allylique.* — Les cas des bromo et chlorobutènes et des bromo et chloropentènes nous ont montré que l'halogène n'a pas d'influence.

3. *Changement de l'halogène du dérivé organomagnésien.* — Nous n'avons pas non plus noté de variation dans la composition des mélanges obtenus par action des bromo et chlorobutènes sur les magnésiens du bromure et du chlorure de propyle.

4. *Cas particulier où l'iode intervient.* — Une importante anomalie se signale dans le cas de l'iode, que cet élément existe dans l'un ou l'autre des réactifs en présence. En faisant réagir le chlorure de crotyle $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$ sur le dérivé organomagnésien de l'iodure de propyle (ou du bromure de propyle dont on a déplacé le brome par l'iode par introduction d'iodure de magnésium), nous constatons que le mélange de carbures obtenu est le même, mais diffère des mélanges obtenus dans les cas des opérations 2 et 3. D'autre part l'action de l'iodure de crotyle $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2I$ sur le bromure de propylmagnésium fournit un mélange intermédiaire.

L'identité des produits obtenus avec les bromure et chlorure ferait penser à une réaction par carbocation mésomère; mais la différence constatée pour l'iodure, ainsi que l'obtention prépondérante de carbures alléniques en remplaçant l'halogénure allylique par un halogénure propargylique semblent éliminer cette hypothèse.

D'ailleurs la présence d'iodure de magnésium dans la solution amenant dans tous les cas à des résultats à peu près identiques, il est normal d'admettre :

1° que l'iode introduit sous forme d'halogénure de magnésium dans un magnésien chloré ou bromé se substitue aux autres halogènes dans la constitution du réactif organomagnésien;

2° que l'halogène intervient dans le complexe intermédiaire dont dérivent les produits finaux de la réaction;

3° que dans le complexe les deux carbones extrêmes du système allylique jouent un rôle identique. Il est prématuré d'attribuer à ce complexe une structure précise.

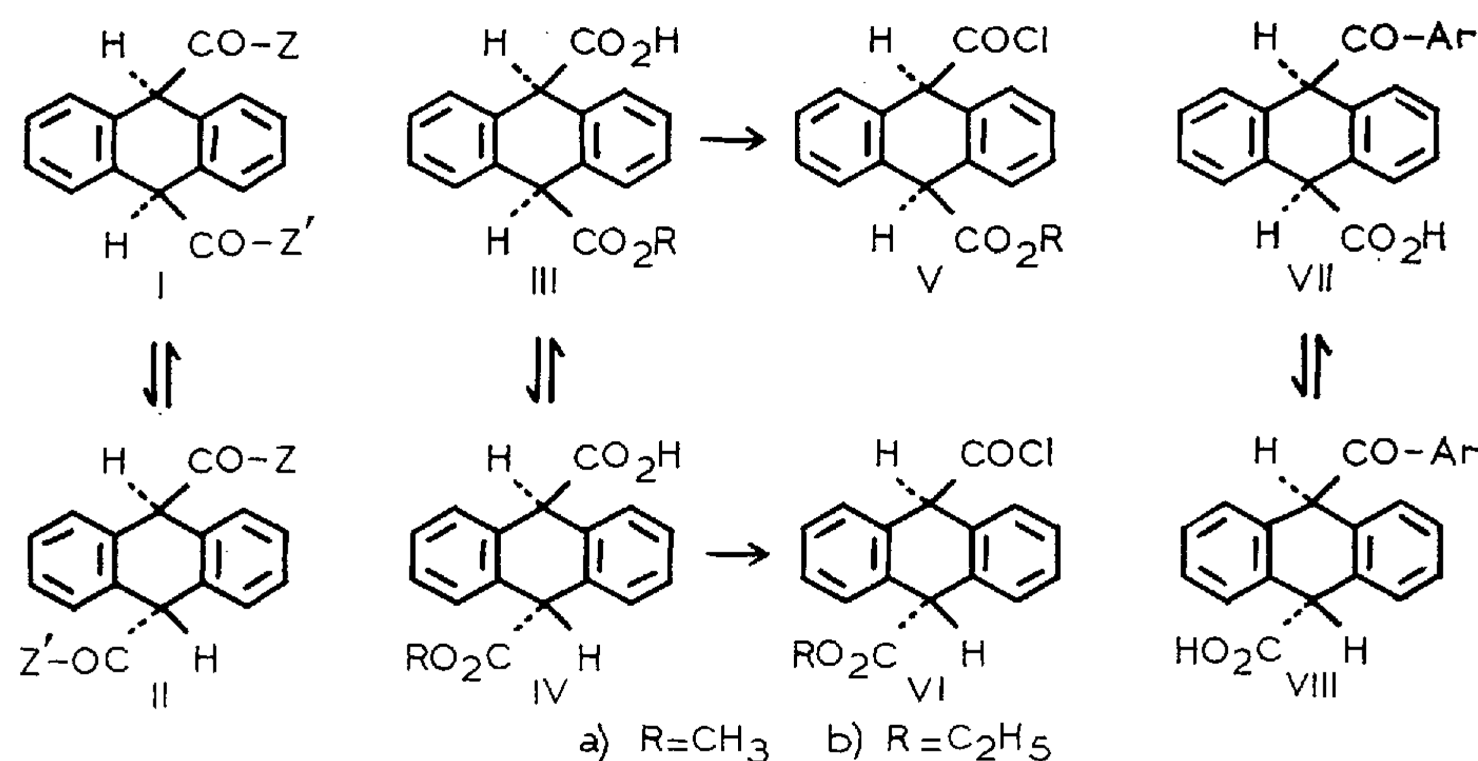
(1) A. L. Henne, H. Chanan et A. Turk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3474.

(Laboratoire de Chimie organique, I, Sorbonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation des acides esters mésodihydroanthracéniques.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Le Hung Danh**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Par chauffage au reflux dans la triéthylamine, les acides esters mésodihydroanthracéniques cis sont partiellement transformés en leurs isomères trans dont la structure est démontrée par passage aux diesters trans déjà connus. Les acides esters trans et leurs chlorures permettent d'accéder directement à des méso dérivés dissymétriques du dihydroanthracène appartenant à la série trans.

Il a été précédemment établi que le diacide I (Z = Z' = OH), certains céto-acides VII et certaines dicétones mésodihydroanthracéniques I(Z et Z' = Ar), de structure cis, s'isomérisent plus ou moins complètement en dérivés trans correspondants II ou VIII, sous l'action des alcalis aqueux ou alcooliques [1], [2], [3]. L'inversion de configuration qui doit s'effectuer par ionisation d'un atome d'hydrogène en méso serait déterminée selon une hypothèse récente [4] par la répulsion électrostatique s'exerçant entre les deux méso substituants dans la conformation favorisée de la molécule.



Une situation analogue se présente pour les acides esters cis III facilement accessibles à partir de l'anhydride transannulaire qui dérive du diacide cis, mais dans ce cas, l'emploi des alcalis pour réaliser l'inversion est évidemment prohibé; il semblait par suite indiqué d'essayer l'action des amines tertiaires et nous avons choisi en premier lieu l'une des plus basiques : la triéthylamine.

Nous avons effectivement observé une isomérisation partielle avec les acides esters cis, méthylique III *a* et éthylique III *b*, dans les conditions suivantes :

L'acide ester cis est dissous dans la triéthylamine pure; on porte au reflux durant 4 h, puis on chasse l'amine par distillation dans le vide.

On obtient alors un mélange de cristaux résineux qu'on redissout dans le benzène et chromatographie sur gel de silice. Par élution avec des mélanges benzène-éther on recueille successivement une fraction d'acide ester trans IV représentant 20 à 25 % de la matière de départ, une fraction constituée d'un mélange des deux isomères (5 % environ) et enfin une fraction d'acide ester cis III de départ qui domine toujours dans le produit brut d'isomérisation (50 à 60 %).

Nous avons ainsi obtenu les deux mono-esters suivants de l'acide méso-dihydroanthracène dicarboxylique trans :

— Monoester méthylique, IV *a*, $C_{17}H_{14}O_4$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 210-211° (benzène).

— Monoester éthylique, IV *b*, $C_{18}H_{16}O_4$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 179-180 (oxyde de butyle).

La prolongation du reflux dans la triéthylamine n'augmentait pas la proportion de dérivés trans dans les mélanges bruts de réaction. Evidemment l'isomérisation peut s'effectuer dans les deux sens et nous avons constaté qu'on obtient des mélanges identiques aux précédents lorsqu'on soumet les acides esters trans au même traitement.

De même que leurs isomères cis, ces acides esters trans conduisent facilement aux chlorures d'acides correspondants par action ménagée du chlorure de thionyle ([1]), ([2]) :

— chlorure ester méthylique trans, VI *a*, $C_{17}H_{13}O_3Cl$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 110-111° (décomp.) (oxyde de butyle);

— chlorure ester éthylique trans, VI *b*, $C_{18}H_{15}O_3Cl$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 68-69° (décomp.) (oxyde de butyle).

L'action des alcools en présence de pyridine sur les chlorures esters apporte une confirmation de la structure trans de ces composés, l'alcool méthylique sur VI *a* et l'alcool éthylique sur VI *b* conduisant intégralement aux diesters trans correspondants déjà décrits par J. Mathieu ([1]). De plus, l'action de l'alcool éthylique sur VI *a* ou celle de l'alcool méthylique sur VI *b* permettent d'obtenir un nouveau composé : le diester mixte méthylique-éthylique trans II ($Z = OCH_3$, $Z' = OC_2H_5$), $C_{19}H_{18}O_4$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 80-81° (méthanol), isomère du diester mixte cis décrit précédemment ([1]).

La transformation de la fonction acide carboxylique en fonction chlorure d'acide par le chlorure de thionyle s'accompagne parfois d'une inversion de la configuration au niveau du carbone α [*voir* en particulier ([5])]. Une telle inversion paraissait peu probable dans le cas présent, toutefois il était facile de s'assurer qu'elle ne s'était pas produite en faisant agir le diazométhane sur les nouveaux acides esters résultant de l'isomérisation. Nous avons vérifié que le dérivé méthylique conduit bien ainsi au diester méthylique trans et le dérivé éthylique au diester mixte trans, ce qui établit rigoureusement la structure trans IV pour ces acides esters.

Les chlorures esters trans VI constituent des matières de départ intéressantes pour la synthèse de méso dérivés dissymétriques appartenant à la série trans. Il nous a paru souhaitable pour commencer de soumettre le chlorure ester méthylique VI *a* aux réactions précédemment effectuées sur l'isomère cis V *a* (2). Notons tout d'abord que l'action de la chaleur ou celle du Cl_3Al dans le CS_2 provoque de la même manière une décomposition quantitative en ester méthylique de l'acide anthracène carboxylique-9, par départ de CO et HCl.

Comme dans le cas de l'isomère cis, les condensations de Friedel-Crafts sont toutefois possibles avec les composés aromatiques suffisamment réactifs tels que le toluène et l'anisole et nous avons pu préparer de cette façon les esters de céto-acides trans VIII, obtenus antérieurement par isomérisation de céto-acides cis VII.

— Ester méthylique de l'acide *p*-toluyl-9 dihydro-9.10 anthracène carboxylique-10 trans, VIII ($Ar = p\text{-}C_6H_4 - CH_3$), $C_{24}H_{20}O_3$, $F_{inst.}$ 139-140° (méthanol), déjà isolé par estérification de l'acide correspondant (2).

— Ester méthylique de l'acide *p*-anisoyl-9 dihydro-9.10 anthracène carboxylique-10 trans, VIII ($Ar = p\text{-}C_6H_4 - OCH_3$), $C_{24}H_{20}O_4$, $F_{inst.}$ 159-160° (éthanol), qui s'est révélé identique au produit formé par action du diazométhane sur le céto-acide correspondant (3).

Nous poursuivons actuellement sur d'autres esters mésodihydroanthracéniques l'étude des isomérisations sous l'influence de la triéthylamine.

(*) Séance du 23 janvier 1961.
(1) J. Mathieu, *Ann. Chim.*, (11), 20, 1945, p. 225.
(2) J. Rigaudy, *Ann. Chim.*, (12), 5, 1950, p. 424.
(3) J. Rigaudy et J. M. Farthouat, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1261.
(4) A. Beckett et B. A. Mulley, *J. Chem. Soc. London*, 1955, p. 4159.
(5) A. Burger et W. L. Yost, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2198.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielle, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur le Dévonien du massif de Ferques en Boulonnais.* Note (*) de M[lles] **Dorothée Le Maître** et **Irène Devos**, transmise par M. Gaston Delépine.

Présence de récifs dans le Givétien supérieur du Boulonnais. Découverte d'une zone à *Cyrtospirifer supradisjunctus* à la base des schistes de Beaulieu.

Ayant entrepris la révision du Givétien et du Frasnien du Boulonnais tant au point de vue stratigraphique que paléontologique, nous exposons en cette Note quelques données nouvelles relatives à ces deux étages.

Le Givétien (Calcaire de Blacourt) [1] est exploité dans les deux carrières Tartinskal, — anciennement nommées : carrières du « Banc Noir » et du « Grisé » —, situées de part et d'autre et en bordure de la voie ferrée Calais-Marquise, la première à l'Ouest, la deuxième à l'Est, près du passage à niveau du Huré.

Dans la partie ouest de la carrière du « Banc Noir » à bancs de direction Est, 20° Sud, avec pendage 20-22° Sud-Sud-Ouest, nous avons relevé la succession suivante, de bas en haut (nous ne donnons que les niveaux caractéristiques) :

1. Une *série récifale* comprenant au moins quatre récifs ou lentilles récifales : I, II, III, IV, de petite taille, interstratifiés dans des bancs de calcaires et lits calcaréo-marneux.

Le récif I, qui constitue le niveau le plus inférieur que nous ayons observé dans la série givétienne, et le récif IV, le plus récent, sont les plus importants au point de vue développement. Le récif II de teinte claire, blanc rosé en surface, a la forme classique en coupole des récifs frasniens de l'Ardenne. Il mesure 2 à 3 m de long sur 1,50 m d'épaisseur. Le récif III situé au sommet de la paroi sud de la carrière est incomplet, une partie a été enlevée par l'érosion à la limite du plateau.

Tous ces récifs ne présentent aucune stratification en leur masse; ils passent latéralement à des calcaires en bancs. Ils sont formés d'organismes constructeurs, des Polypiers presque exclusivement : colonies d'*Hexagonaria* dont *H. boloniense*, *Alveolites*, *Thamnopora*, *Favosites* qui ressortent en taches claires sur le fond de la roche. Dans les délits calcaréo-marneux et en bordure des récifs apparaissent des Brachiopodes dont *Athyris concentrica* et des Spiriféridés assez rares. Entre les récifs et sur les récifs le calcaire en bancs contient, semble-t-il, les mêmes organismes que ceux des récifs. Certains de ces bancs contiennent des nids à Brachiopodes dont *A. concentrica*; sous le récif II, et latéralement, des calcaires gris clair se débitent en minces plaquettes qui sont constituées uniquement par de petits Spériféridés : *Crurithyris inflata* et de rares colonies de Bryozoaires rameux.

2. Au-dessus de cette série récifale, trois bancs, de calcaire gris clair en surface, sont bourrés de *Stringocephalus burtini*, de colonies de Stromatopores, Cyathophyllides composés et autres polypiers.

3. Un banc de calcaire contient en abondance des Gastéropodes, des *Murchisonia* : *M. intermedia*, *bilineata*, cf. *coronata*, des Favositidés, des Brachiopodes dont *Athyris betencourti* et des Stromatopores.

4. Au toit du banc à *Murchisonia* sont des calcaires foncés, en plaquettes peu épaisses, alternant avec des marnes. Ils ont fourni : *Cyrtospirifer verneuili*, *Mucrospirifer bouchardi*, des Gürichelles, Rhynchonelles, débris de Crinoïdes, des Trilobites, Bryozoaires et Tentaculites.

5. Au-dessus, des schistes se débitant en petites esquilles; gris à la base, ils prennent une teinte bleue violette au sommet. Nous y avons recueilli : *Cyrtospirifer verneuili*, *grabaui*, *malaisei*, *supradisjunctus*, des Rhynchonelles dont « *R.* » *triloba* encore inconnue dans le Boulonnais, des Lamellibranches. Le fossile dominant, *C. supradisjunctus*, y caractérise une zone repère distincte. Ces schistes affleurent à la partie supérieure de la face sud de la carrière.

Une faille de direction Nord-Ouest—Sud-Est traverse les formations 1 à 4 de la coupe sur toute la hauteur de la paroi ouest de la carrière entre les récifs II, III et le récif IV. De plus, le banc à *Murchisonia* subit une torsion : il plonge Ouest puis insensiblement reprend le plongement Sud-Ouest.

Des faits exposés ci-dessus, on peut conclure :

1° C'est la première fois que des récifs, ou lentilles récifales, bien définis sont signalés dans le Givétien du Boulonnais.

Les calcaires en bancs, les récifs et les calcaires à *Stringocephalus burtini* (termes 1 et 2 de la coupe) appartiennent au Givétien élevé, vraisemblablement au niveau Gid, la faune nous paraît identique de la base au sommet. Nous n'avons pas encore trouvé le niveau à *Spinocyrtia mediotexta* Gic.

Quoi qu'il en soit, *le Calcaire de Blacourt* est à rattacher au Givétien le plus supérieur.

2° Le banc à *Murchisonia* est-il encore Givétien ou serait-il l'équivalent du Calcaire de la Cédule ? Nous ne sommes pas en mesure de le dire présentement.

3° Outre le Givétien (Calcaire de Blacourt), le Frasnien est aussi présent dans la carrière du « Banc Noir ». Les calcaires noirs en plaquettes et les marnes (terme 4 de la coupe) sont du Frasnien inférieur F 1 daté par la faune.

Les schistes (terme 5 de la coupe), niveau à *Cyrtospirifer supradisjunctus*, appartiennent à la base du Frasnien moyen F 2 *a*. Or ces schistes sont la base des *schistes de Beaulieu* dans lesquels sont intercalés la dolomie des

Noces et la dolomie de *Fiennes*. Les schistes de Beaulieu doivent donc être rattachés au Frasnien moyen.

Tels sont les faits nouveaux qui se dégagent de l'étude de la paroi Ouest de la carrière du « Banc Noir ».

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) Pour la succession stratigraphique du Dévonien du Boulonnais, se reporter à la légende de la *Carte géologique de Boulogne au* 1/80 000e par M. P. Pruvost.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté libre des Sciences, Lille.*)

GÉOLOGIE. — *Les conglomérats sannoisiens de Montfroc, au Nord de la chaîne de Lure (Drôme).* Note (*) de M. **Jacques Flandrin**, transmise par M. Léon Moret.

L'étude des éléments constitutifs des conglomérats sannoisiens de Montfroc permet d'apporter des conclusions paléogéographiques et orogéniques intéressant la région de Lure ainsi que les chaînes subalpines méridionales et les zones intra-alpines.

Au Nord du chevauchement frontal de la chaîne de Lure, A. F. de Lapparent [1] a reconnu la présence de Sannoisien et de Burdigalien dans l'étroit synclinal tertiaire qui s'allonge, sur environ 10 km d'Ouest en Est, dans la région de Montfroc et de Châteauneuf-Miravail.

Contrairement au second de ces étages, qui est bien caractérisé paléontologiquement, le Sannoisien de cette région n'a pas livré de fossiles caractéristiques. Toutefois sa constitution lithologique permet de la paralléliser avec assurance, ainsi que l'a fait A. F. de Lapparent, avec les formations continentales du Sannoisien de Montbrun et d'Aurel, qui plus à l'Ouest, sont datées par *Cyrena Dumasi* Serres, *C. Carezi* Font. et *C. retracta* Font. [1].

Structuralement, le synclinal de Montfroc-Châteauneuf est totalement renversé sous le chevauchement de la chaîne de Lure. Le Sannoisien de son flanc sud, qui n'affleure que dans sa moitié occidentale par suite de la transgressivité du Miocène, surmonte tectoniquement le Burdigalien. Contrairement à ce qu'indique la carte géologique au 80 000e (Le Buis, 2e édition) le Jurassique de Lure ne chevauche jamais directement le Miocène. Différents termes crétacés, appartenant au flanc inverse plus ou moins laminé du synclinal, s'intercalent toujours entre la série chevauchante et les formations tertiaires. De même, les marnes noires de l'assise n° 6 attribuées par A. F. de Lapparent au Burdigalien dans sa coupe du synclinal miocène de Châteauneuf-Miravail (*ibid.*, *fig.* 3, p. 80) doivent être rapportées au Gargasien-Albien par suite de la présence dans ces assises de Bélemnites et de Foraminifères caractéristiques.

Le Sannoisien de Montfroc et Châteauneuf-Miravail est constitué par un ensemble de sédiments continentaux qui comportent essentiellement des argiles versicolores, le plus souvent rouges, des argiles sableuses et des sables argileux rougeâtres ou jaunâtres. Au sein de ces dépôts s'intercalent localement des calcaires lacustres de teinte café au lait, riches en silex de couleurs variées et parfois un peu de gypse. Enfin, à l'Ouest du village de Montfroc, au Sud et au-dessus du chemin conduisant au hameau des Anières, les argiles sableuses et les sables argileux admettent des intercalations lenticulaires de conglomérats dont l'épaisseur varie de 0 à 4 ou 5 m.

L'étude systématique en lames minces des éléments constitutifs de ces conglomérats, entreprise sur 37 galets de taille variée, nous a permis de déterminer la provenance de ces éléments et nous conduit à formuler des conclusions paléogéographiques et orogéniques dont l'intérêt, pour certaines, dépasse le cadre local.

Une première constatation, de caractère négatif, est *l'absence totale de tout élément provenant de la Montagne de Lure*. Ce fait confirme pleinement les conclusions d'A. F. de Lapparent (*ibid.*, p. 83) sur le rôle négligeable des mouvements provençaux dans l'orogenèse de la région et sur l'âge post-miocène de la chaîne de Lure dont la surrection et le chevauchement doivent, « malgré son orientation Ouest-Est et son déversement au Nord », être attribués à la seconde phase alpine. On peut affirmer qu'à l'Oligocène inférieur la chaîne de Lure ne constituait aucun relief appréciable et il est même possible de supposer, d'après l'existence des dépôts sannoisiens conservés dans le fossé d'Aurel, que cette région correspondait, au moins localement, à une dépression dans laquelle venaient s'accumuler des dépôts continentaux.

Une seconde constatation, de caractère positif, est la *présence d'assez nombreux galets de petite taille provenant des zones internes des Alpes*. Parmi 17 galets d'un diamètre inférieur à 5 cm nous en avons reconnu 7 ayant cette origine. Soumis pour confirmation à R. Michel et J. Debelmas, qui nous ont aimablement autorisé à faire état de leurs diagnoses, ces galets se sont révélés être :

— un galet ($d = 2{,}5$ cm) de « diabase » qui n'est attribuable ni à un spilite du Trias, ni à une lave « fraîche » du Flysch mais qui peut être rapportée aux diabases type Mont-Genèvre ou type Gêts du Jurassique supérieur de la zone pré-piémontaise;

— deux galets ($d = 2$ cm) de radiolarite laminée et légèrement métamorphique comparable aux radiolarites qui, dans la région pré-piémontaise du Mont-Genèvre, accompagnent les diabases précitées;

— un galet ($d = 1{,}5$ cm) de radiolarite non métamorphisée ni laminée tout à fait semblable aux radiolarites du Malm briançonnais;

— un galet ($d = 2{,}2$ cm) de « marbre de Guillestre »;

— un galet ($d = 4$ cm) attribuable à l'extrême base de l'Argovien transgressif du Briançonnais;

— un galet ($d = 2{,}2$ cm) de quartzite pouvant provenir soit du Trias briançonnais soit plutôt, d'après J. Debelmas, du Flysch, par suite de la grande taille et de la fraîcheur de ses éléments.

La présence de ces différents galets dans les conglomérats sannoisiens de Montfroc permet de dire qu'au tout début de l'Oligocène les zones pré-piémontaise et briançonnaise des Alpes étaient déjà, au moins en partie, émergées et soumises à une érosion active.

S'ils offrent un intérêt particulier par les conclusions qu'ils entraînent, ces éléments intra-alpins ne jouent cependant, en nombre et surtout en volume, qu'un rôle statistiquement faible dans la constitution des conglomérats de Montfroc. Ces derniers comprennent en majorité des galets de grande taille (diamètres compris entre 5 et 20 cm) dont la provenance est moins lointaine. Il ne nous a pas été possible de reconnaître avec certitude l'âge et l'origine de tous ces éléments; toutefois, d'après leurs faciès et grâce à la présence, dans un certain nombre de lames, de microfaunes dont J. Sigal a bien voulu entreprendre l'examen, la majeure partie de ces galets peut être attribuée aux étages suivants : Sénonien probable, Turonien, passage Cénomanien-Turonien, Berriasien probable et Tithonique. Il s'agit là d'étages largement représentés au Nord et au Nord-Est de Montfroc dans les Baronnies, le Diois et le Dévoluy et l'on est en droit de penser que ce sont ces régions qui ont fourni la majeure partie des éléments de nos conglomérats.

L'étude des conglomérats de Montfroc permet ainsi de conclure qu'au début de l'Oligocène la région de Lure, quoique émergée, ne présentait pas de relief appréciable et devait plutôt correspondre en partie à un bassin intra-continental. En revanche, les chaînes subalpines méridionales devaient constituer au Nord des reliefs déjà importants parcourus par des torrents à forte pente capables d'entraîner dans le lac sannoisien de Montfroc des galets de forte taille. Enfin, une sorte de « paléo-Durance » amenait en même temps, des zones pré-piémontaise et briançonnaise elles aussi en partie émergées, des galets de petite taille formés essentiellement de roches peu altérables telles que diabases, radiolarites et quartzites.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) A. F. de Lapparent, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, n° 11, 1942, p. 75-85; *Carte géologique au* 80 000e, *feuille Le Buis*, 2e éd., 1946.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Remarque sur l'évolution et l'origine des structures de plage à caractère périodique.* Note (*) de MM. **André Rivière**, **François Arbey** et M[lle] **Solange Vernhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Évolution des « sinuosités de plage » en fonction du vent et de la mer. Analogies à certains stades avec les « croissants de plage » et les systèmes de rides sous-marines obliques. L'apparition et le développement des structures périodiques seraient liés à des conditions de « résonance » avec les « vagues à crêtes courtes ».

Au cours des derniers jours d'avril 1959 et pendant le mois de mai de cette même année, la plage de Leucate (Aude) a présenté d'une manière presque continue des « sinuosités de plage » (1) dont deux d'entre nous (A. R. et S. V.) purent observer les variations en fonction du vent et de la mer. Ces structures dont la longueur, généralement plus faible aux approches du cap Leucate, variait en moyenne de 100 à 250 m, présentaient une quasi-périodicité donnant à la plage, vue du haut du rocher du cap Leucate, une allure en échelons très caractéristique.

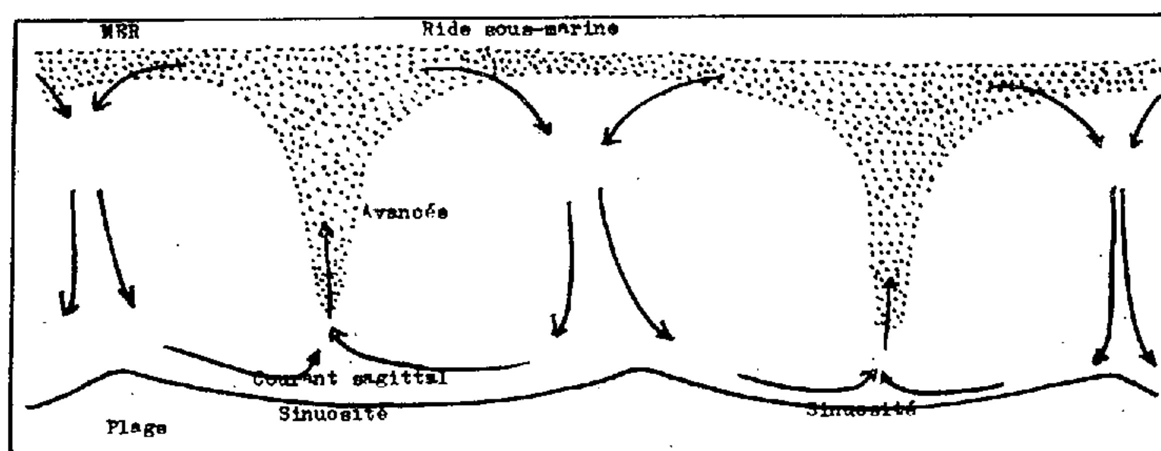


Fig. 1.

Le développement des sinuosités, en liaison avec la formation de courants sagittaux (2) (rip current) a été décrit antérieurement (3). Elles ont toujours présenté leur aspect le plus typique lorsque le déferlement des vagues s'effectuait à peu près parallèlement au rivage. Pendant la période d'évolution des sinuosités (4), les courants sagittaux, partant de la partie centrale des sinuosités, érodaient légèrement le fond au voisinage de la rive, le sable entraîné vers le large finissant par construire une flèche sous-marine se raccordant plus ou moins à la première ride sous-marine parallèle au rivage (*fig.* 1). L'édification de ce premier état (4) peut être considérée comme la phase initiale du phénomène et a toujours paru correspondre à une mer érosive poussée par le vent local. Le déferlement sur la flèche construite par le courant sagittal soulignait le tracé et l'action de celui-ci. Lorsque les sinuosités étaient longues et de faible courbure, nous avons vu certaines d'entre elles se partager en deux sinuosités plus petites et souvent inégales caractérisées chacune par l'existence de son propre courant sagittal.

Postérieurement à ce premier stade d'évolution, le courant sagittal a tendance à s'atténuer et la flèche sédimentaire qu'il a construite peut

s'estomper, lorsque, le vent venant à décroître, la mer cesse d'être érosive. L'action des filets de retour du courant sagittal s'ajoute alors à celle des vagues pour produire des accumulations sableuses aux pointes séparant les sinuosités. Ces pointes s'allongent alors en se prolongeant vers le large par une flèche submergée perpendiculaire au rivage et sur laquelle les vagues viennent déferler; elles peuvent venir se raccorder à la première ride sous-marine parallèle au rivage (*fig.* 2). Ce deuxième état des sinuosités est donc caractérisé par des mécanismes sédimentologiques voisins de ceux que présentent les « croissants de plage » typiques (beach cusps). Elles ne diffèrent guère alors de ceux-ci que par leur longueur beaucoup plus grande et leur faible courbure.

A plusieurs reprises au cours de l'évolution des sinuosités de plage, des changements de direction du vent amenant celui-ci à souffler obliquement au rivage ont été observés. Tant que l'obliquité est faible, l'allure du

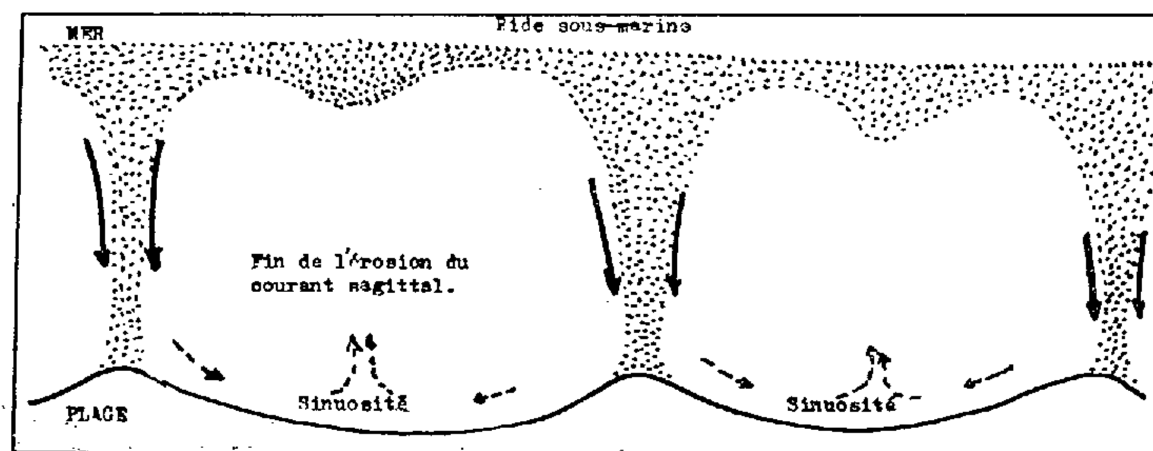


Fig. 2.

phénomène change peu, bien que, comme l'a constaté F. Arbey sur la côte des Maures, un courant de vagues parallèle au rivage puisse s'établir. Quand l'obliquité des vagues est plus accentuée, les sinuosités se déforment et deviennent dissymétriques, leur courbure s'accroît du côté amont tandis qu'elle s'atténue du côté aval. Le courant sagittal se déforme, son origine se rapproche de la corne amont de la sinuosité tandis qu'il s'incline vers l'aval. Les rides sous-marines sagittales aussi bien que celles qui prolongent les cornes s'infléchissent également dans la même direction et tout l'ensemble tend à se mettre en mouvement et à se déplacer lentement suivant les mécanismes découverts par S. Vernhet ([3]) et F. Arbey ([4]). Il semble que, *dans certains cas*, les phénomènes qui viennent d'être décrits soient à l'origine de certaines rides sous-marines obliques et mobiles, peut-être assimilables à celles décrites par différents auteurs ([3]), ([5]).

Des faits analogues ont été reconnus en septembre 1959 par les mêmes observateurs, plus au Nord, le long du cordon littoral séparant l'étang de La Palme de la mer. Par contre, dans les mêmes régions, de la fin d'avril au début du mois de juin 1960, rien de tel ne s'est présenté. Ces différences profondes dans la morphologie des plages s'accompagnaient de différences morphologiques dans la structure des vagues qui, lors des observations de 1959 se présentèrent presque toujours (ainsi que le prouvent de nombreux clichés photographiques) comme ce que les océa-

nographes appellent des « vagues à crêtes courtes » dont les dimensions longitudinales étaient d'un ordre de grandeur voisin de celui des sinuosités, alors que, pendant la période correspondante de 1960, cet aspect fut assez rare pour n'avoir pas donné lieu à des observations nettes.

Des faits similaires quant à l'évolution dans le temps des sinuosités de plage ont été décrits par F. Arbey ([4]) sur la côte des Maures, mais dans la période estivale où il a surtout travaillé il n'a pas eu l'occasion d'observer des relations nettes entre des houles à crête courte et des sinuosités de plage pratiquement stables depuis longtemps. Il a, par contre, constaté que des croissants de plage de petites dimensions se forment souvent au voisinage des extrémités des grandes sinuosités, précisément dans les régions de celles-ci où l'on observe fréquemment des interférences entre la houle directe et la houle réfractée, disposition déjà signalée par S. Vernhet ([3]). Le même auteur a également remarqué, lors de la formation instantanée des cusps sous l'effet de lames de sillage ([4]), des phénomènes d'interférence caractéristiques entre celles-ci et le clapot régnant.

Correspondant à des conditions hydrodynamiques et sédimentologiques très différentes les unes des autres, ces diverses observations attirent l'attention sur le fait qu'il y a probablement corrélation entre l'apparition initiale des structures périodiques et une fragmentation de l'énergie des vagues en éléments distincts — on serait tenté de dire en « quanta » — si ce dernier terme n'avait aujourd'hui une signification précise.

Des idées analogues ont été anciennement exprimées ([6]); le peu d'attention qu'on leur a prêté tient sans doute à ce que, s'il est vrai qu'un élément de vague, en déferlant, donne assez souvent naissance à une sinuosité ou à un cusp aux reliefs à peine esquissés et en quelque sorte embryonnaire, ces structures n'ont de chance de se développer que si leurs dimensions initiales sont assez voisines de celles qui leur seraient imposées par l'hydrographie des fonds, l'état de la mer et, au moins dans une certaine mesure, la granulométrie des sédiments. En fait, elles ne peuvent guère évoluer sans que ces conditions initiales de « résonance » soient remplies. En ce qui concerne les croissants de plage, on comprend que les conditions favorables ont le plus de chance de se trouver réalisées dans les conditions variables correspondant à une mer décroissante et cela paraît expliquer le fait déjà mentionné par l'un d'entre nous que ces structures n'apparaissent guère que dans ces conditions ([7]).

(*) Séance du 23 janvier 1961.
([1]) S. VERNHET, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 336.
([2]) Terme proposé par F. Arbey et adopté au Laboratoire.
([3]) S. VERNHET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1268.
([4]) F. ARBEY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3187.
([5]) A. GUILCHER, *Bul. C. O. E. C.*, IVe année, no 4, 1952, p. 151.
([6]) F. TAILLEFER, *Vol. Jub. Cinq. Anniv., Labo. Géogr.*, Rennes, 1952, p. 209-214.
([7]) A. RIVIÈRE et S. VERNHET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 659.

(*Laboratoire de Sédimentologie,*
de la Faculté des Sciences de Paris.)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Mesure des charges électriques portées par des particules hygroscopiques de quelques microns de diamètre. Procédé de mesure.* Note de M. **Camille Lafargue**, présentée par M. Jean Coulomb.

L'article décrit un procédé de mesure des charges électriques portées par des particules hygroscopiques de quelques microns de diamètre. Ce procédé convient tout particulièrement à la détermination des charges qui apparaissent aux changements d'état (condensation de vapeur d'eau, évaporation, cristallisation, congélation). Les résultats de cette étude sont susceptibles d'apporter des précisions intéressantes sur les phénomènes électriques atmosphériques.

Pour mesurer la charge électrique portée par une particule hygroscopique de quelques microns de diamètre, nous avons utilisé la méthode suivante :

La particule est fixée sur un fil d'araignée qu'on tend entre les armatures d'un condensateur plan, parallèlement à celles-ci, au centre du champ. Pour fixer les idées, les surfaces verticales des armatures ont des dimensions de l'ordre de 2×3 cm^2; leur distance est $d = 0{,}5$ cm. La particule est placée approximativement au milieu du fil, de quelques dixièmes de micron de diamètre et de 3 cm de longueur. Elle est observée à l'aide d'un microscope convenable, muni d'un oculaire à vis micrométrique.

Admettons, pour simplifier, que le fil ne soit pas lui-même électrisé, et assimilons la particule à un point matériel portant une charge électrique e. Lorsqu'on établit entre les armatures du condensateur une différence de potentiel constante V, la particule subit un déplacement horizontal :

$$A = \frac{eV}{kd},$$

en admettant que le champ soit uniforme dans la région considérée et que la particule soit soumise, de la part du fil, à une force de rappel $-kA$ proportionnelle à son élongation A.

Supposons maintenant qu'on établisse entre les armatures du condensateur une différence de potentiel sinusoïdale $V' \sin \omega t$, de fréquence $N = \omega/2\pi$. L'équation du mouvement du système est celle d'un point matériel de masse m, auquel serait appliquée la résultante $-f\,(dx/dt)$ des forces d'amortissement agissant sur le fil et la particule :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + f\frac{dx}{dt} + kx = \frac{eV'}{kd}\sin\omega t.$$

Elle fournit, par intégration, l'élongation x de la particule à l'instant t et montre que la particule est soumise à un régime d'oscillations forcées sinusoïdales, de fréquence N et d'amplitude

$$A' = \frac{eV'}{d\sqrt{f^2\omega^2 + (k - m\omega^2)^2}}.$$

Le calcul du coefficient d'amortissement f est difficile, car le fil et la particule interviennent souvent à parts égales. Les mesures de A et de A′ ne permettent donc pas, lorsqu'on connaît m, de calculer les deux inconnues k et e. On peut lever l'indétermination en mesurant, non pas A′, mais la fréquence de résonance $N_r = \omega_r/2\pi$ qui fournit immédiatement la valeur de k :

$$k = m\omega_r^2 = 4\pi^2 m N_r^2.$$

Cette fréquence de résonance peut être déterminée expérimentalement en alimentant le condensateur à l'aide d'un générateur basse fréquence ayant une tension de sortie suffisante. La valeur de la charge électrique e de la particule se déduit alors de la mesure de A.

Ce qui précède attire toutefois quelques remarques :

1. Les fils d'araignée sont souvent électrisés. Bien que cette électrisation soit généralement très faible, il n'est pas inutile de s'en assurer au préalable.

2. La tension d'un fil d'araignée, et par suite sa constante de rappel k, dépendent fortement de l'humidité relative de l'air ambiant. Il en est de même du diamètre, de la densité et de la masse de la particule hygroscopique. Nous avons été ainsi conduit à opérer comme suit :

Le condensateur est constitué par une cuve à faces parallèles en verre contenant, jusqu'à mi-hauteur, une solution dans l'eau de chlorure de lithium de concentration connue. Les armatures métalliques du condensateur sont fixées extérieurement contre les moitiés supérieures de deux faces opposées. La cuve est fermée à l'aide d'un couvercle en verre portant deux couteaux entre lesquels le fil d'araignée est tendu. Le fil et la particule sont ainsi plongés dans de l'air d'humidité relative connue. On peut modifier à volonté cette humidité relative en changeant la solution conditionnante et, par suite, déterminer les charges qui apparaissent sur la particule par condensation de vapeur d'eau, par évaporation, par cristallisation. Nous montrons comment il est possible de déterminer, dans chaque cas, la masse de la goutte, celle du cristal. Les équations établies plus haut sont applicables, sous réserve de multiplier V/d et V'/d par un même facteur correctif λ, qui est dû aux lames de verre introduites dans le condensateur et qu'on peut aisément évaluer.

3. On peut se demander si la goutte et le fil ne sont pas susceptibles de s'électriser par frottement dans l'air, au cours des oscillations forcées. Ainsi que nous le montrerons, il nous a été impossible de mettre en évidence une telle électrisation.

4. Le coefficient m qui intervient dans l'expression de A′ représente la masse du point matériel équivalent au système oscillant. Si l'on désigne par m_f la masse du fil et par m_g celle de la goutte, on a sensiblement $m = m_g + m_f/2$. Pour un fil de 0,2 μ de diamètre et de 3 cm de longueur, on ne commet qu'une erreur inférieure à 5/100[e] en assimilant m à m_g.

5. Le mouvement de la particule n'est pas exactement celui d'un point matériel. On le constate en utilisant comme source lumineuse un stroboscope électronique réglé sur une fréquence d'éclairs voisine de celle de la tension appliquée aux bornes du condensateur. Ainsi, au mouvement de translation d'une goutte, se superpose un mouvement de rotation autour du fil auquel elle se raccorde tangentiellement. L'erreur qu'on commet en ne tenant pas compte de ce mouvement de rotation est généralement négligeable.

6. La fréquence de résonance peut être déterminée avantageusement en synchronisant le stroboscope sur le générateur basse fréquence.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons l'ordre de grandeur des différents facteurs qui interviennent, ainsi que les résultats de quelques mesures.

(*Collège Scientifique Universitaire, Pau.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude chromosomique de* Pseudolarix kœmpferi (*Lindl.*) *Gord.* Note (*) de Mme **Andrée Durrieu-Vabre**, transmise par M. Henri Gaussen.

Correction du nombre chromosomique N = 22 (K. Sax. et H. J. Sax) en N = 12 chromosomes chez *Pseudolarix kæmpferi* (Lindl.) Gord.

Dans le groupe des Gymnospermes, la famille des Abiétacées est caractérisée par le nombre chromosomique constant N = 12. Chaque nouvelle numération confirme la constance de ce nombre, c'est pourquoi les exceptions peuvent être considérées comme des anomalies méritant chacune une révision. Depuis 1933 (K. Sax et H. J. Sax) [1], ces exceptions étaient, d'une part le genre *Pseudotsuga* pour lequel dans un précédent travail, j'ai corrigé le nombre N = 13 en N = 12 chromosomes [2]; d'autre part, le genre *Pseudolarix* dont le nombre N = 22 est révisé dans cette Note.

Cette étude a été faite sur tissus somatiques (méristèmes radiculaires), prétraités par la 8-oxyquinoléine destinée à clarifier la morphologie chromosomique et colorés par l'orcéine acétique.

Dans le diagramme 1, les chromosomes sont désignés par un numéro d'ordre et par un rapport simple R dont le numérateur est la valeur approchée du bras le plus court, le dénominateur celle du bras le plus long. Les éléments sont rangés de gauche à droite par ordre de rapports décroissants. Pour un même rapport, ils sont ordonnés dans le même sens par ordre des valeurs décroissantes des bras les plus courts. Ces derniers sont placés dans la partie supérieure du graphique. L'ordonnée o représente la position du centromère et les signes transversaux la position des constrictions secondaires.

Le diagramme 1 est le résumé de la révision chromosomique de *Pseudolarix kæmpferi.* L'examen de ce diagramme montre que :

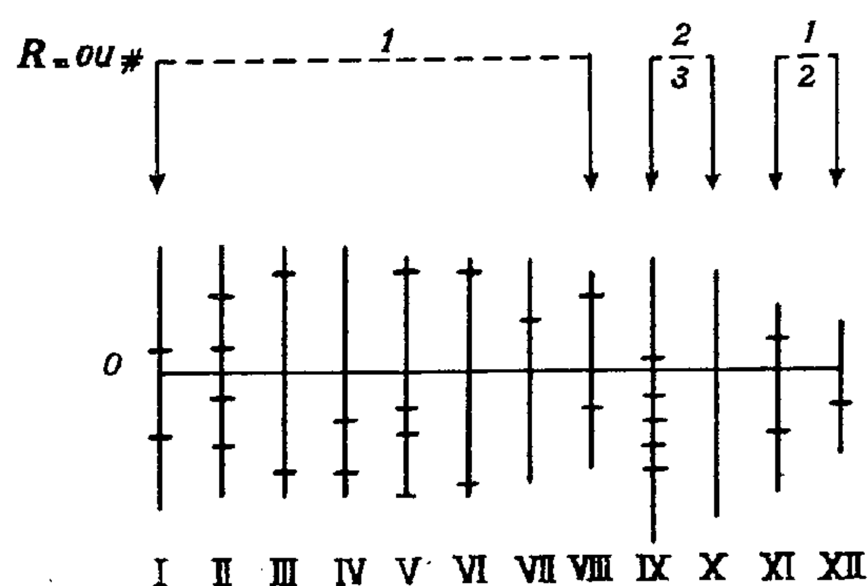
1° ce genre comme toute autre Abiétacée possède N = 12 chromosomes;

2° la forme des éléments varie de la forme en U isobrachiale à la forme en J nettement hétérobrachiale. En effet, sur 12 chromosomes, pour huit : $R = 1$ ou $R \neq 1$, ils sont plus ou moins isobrachiaux avec une forme en U; pour deux : $R = 2/3$ ou $R \neq 2/3$, ils peuvent être considérés comme sub-hétérobrachiaux; enfin pour les deux derniers : $R = 1/2$, ils sont nettement hétérobrachiaux; ils ont une forme en J;

3° cet ensemble chromosomique est assez homogène par la longueur de ses éléments, excepté deux d'entre eux qui se distinguent aisément des autres par leur taille : il s'agit du chromosome IX sub-hétérobrachial dont un bras est très long et du chromosome XII hétérobrachial dont les deux bras sont très courts;

4° ces chromosomes présentent un grand nombre de constrictions secondaires. L'observation détaillée des plaques métaphasiques montre qu'ils sont étranglés par des constrictions primaires et secondaires longues et grêles propices à leur segmentation quand ils sont soumis à des traitements trop brutaux. Des constrictions secondaires si nombreuses semblent conférer à ce genre une structure chromosomique particulière par rapport aux autres genres d'Abiétacées déjà observés et traités de la même façon.

Cette structure, probablement très délicate, explique sans doute le diagramme de K. Sax et H. J. Sax (*diag.* 2). Après comparaison des



Diag. 1



Diag. 2 *(d'après Sax K. et Sax H. J.)*

diagrammes 1 et 2 il paraît possible avec le diagramme 2, de reconstituer un stock chromosomique N = 12 en groupant deux par deux les 20 chromosomes monobrachiaux à centromère terminal ou sub-terminal observés par K. Sax et H. J. Sax.

L'hypothèse de la rupture en deux de 10 chromosomes sur 12 semble séduisante, mais elle ne permet pas de reconstituer les éléments saillants du diagramme 1 : le chromosome IX très long et le chromosome XII très court. Donc, il faudrait plutôt penser que, dans le diagramme 2, le chromosome court n'aurait pas subi de rupture et que le chromosome long se serait scindé en trois segments.

Ceci s'explique d'autant mieux que le chromosome XII dont les bras sont très courts et la constriction médiane grêle s'ouvre très souvent quand il subit l'écrasement en plaçant ses bras dans le prolongement l'un de l'autre. Il ressemble alors à un chromosome monobrachial. Quant au

chromosome IX, le nombre de ses constrictions peut être à l'origine de sa fragilité, leur position peut rendre possible sa rupture en trois segments. Après comparaison des diagrammes 1 et 2, on peut donc supposer que dans le diagramme de K. Sax et H. J. Sax, trois chromosomes sont intacts (les deux chromosomes en U, plus un chromosome hétérobrachial), des neuf autres un est rompu en trois parties, huit sont scindés en deux au niveau des constrictions primaires ou secondaires, voisines des centromères, ces dernières étant assez fréquentes.

On peut donc admettre, de façon définitive, que *Pseudolarix kæmpferi* (Lindl.) Gord. possède $2N = 24$ chromosomes comme toute autre Abiétacée et que la garniture chromosomique de ce genre est riche en constrictions secondaires. Les constrictions primaires et secondaires étant exceptionnellement longues rendent les chromosomes fragiles et demandent une comparaison plus large avec la morphologie chromosomique des autres Abiétacées où elles ont peut-être une signification cytogénétique.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) K. Sax et H. J. Sax, *J. Arnold. Arb.*, 14, 1933, p. 356-375.

(2) A. Durrieu-Vabre, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3660.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence comparée de quelques vitamines et de la cinétine sur la dominance apicale.* Note de Mme **Eliane Hugon**, présentée par M. Raoul Combes.

Parmi les différentes substances stimulatrices capables de s'opposer à la dominance d'un bourgeon cotylédonaire sur l'autre, sur des plantules décapitées de *Cicer arietinum* L., la cinétine est la seule à être efficace en l'absence de sucre. Cette levée d'inhibition qui se traduit par un rétablissement de l'équilibre entre les deux axillaires se fait sans augmentation de vigueur puisque la longueur des deux pousses reste voisine de celle des témoins.

En cultivant aseptiquement *in vitro* des plantules de pois chiches, nous avons prouvé l'existence de nombreux facteurs stimulateurs capables de s'opposer aux corrélations entre bourgeons cotylédonaires [1]. En présence de saccharose, nous avons notamment obtenu avec des vitamines variées des levées d'inhibition semblables à celles observées avec la cinétine et l'adénine. Ces divers résultats nous avaient conduit à douter de la spécificité de la stimulation [2], envisagée par M. Wickson et K. V. Thimann [3].

Mais dans une publication récente [4], nous avons souligné la place particulière occupée par la cinétine en face d'un inhibiteur naturel. Injectée dans les cotylédons de plantules de pois chiches cultivées à l'obscurité, elle est la seule substance à pouvoir provoquer une ramification abondante de la base de l'épicotyle en présence de l'apex dominant alors que les témoins ne possèdent que des bourgeons inhibés. L'action de la cinétine n'est donc pas en tous points comparable à celle des vitamines utilisées.

La présente Note est destinée à mettre en évidence un nouveau fait qui vient à l'appui de cette conception.

1. Le tableau I montre qu'en culture aseptique *in vitro*, l'efficacité de la thiamine s'observe seulement si des sucres sont présents dans le milieu. Employée seule, elle est sensiblement sans action sur les plantules. Des expériences identiques nous ont montré que ce résultat est généralisable à toutes les autres vitamines éprouvées [2] :

Les plantules témoins, décapitées et amputées de leurs cotylédons, cultivées sur un milieu de White pur, présentent un bourgeon cotylédonaire fortement inhibé. En ajoutant de la thiamine à ce milieu minéral, on observe une légère augmentation de la longueur des pousses. Mais il n'y a amélioration notable ni de la proportion des plantes à bourgeons cotylédonaires subégaux, ni du rapport de longueur entre pousse dominante et pousse dominée. Au contraire, l'addition de saccharose, déjà capable à lui seul d'affaiblir les préséances entre bourgeons, permet à la vitamine d'exercer son effet par une augmentation significative du nombre de plantes à pousses subégales. Cette action porte d'ailleurs uniquement sur les corrélations, car la différence de longueur moyenne entre bourgeon dominant et bourgeon dominé varie très peu d'une série à l'autre.

TABLEAU I.

Inefficacité de la thiamine ajoutée à un milieu de White pur comme facteur de stimulation.

Milieu de culture.	Nombre de plantules: cultivées.	Nombre de plantules: à pousses subégales.	Longueur moyenne (mm) des pousses: dominante (L_1).	Longueur moyenne (mm) des pousses: dominée (L_2).	Rapport $\frac{L_2}{L_1}$ exprimé en %.
White pur	30	0	27,5	3,6	13
White pur + thiamine 1 mg/l	34	2	37,6	5,9	16
White pur + thiamine 2 mg/l	35	1	39,4	7,2	18
White + saccharose 20 g/l.	27	6	43,6	19,2	44
White + saccharose 20 g/l + thiamine 1 mg/l	43	16	44,1	21,8	49

2. Les résultats obtenus avec la cinétine sont tout autres. Naturellement, elle est active en présence de sucres, comme nous l'avons signalé dans une Note précédente [2], mais elle est aussi efficace en leur absence. Il suffit d'ajouter de la cinétine au milieu de White pour diminuer sensiblement l'intensité des corrélations entre les deux ébauches cotylédonaires (tableau II). Une concentration de 0,5 mg/l est déjà efficace. Une concentration de 1 mg/l donne un effet plus net encore.

On peut enfin faire une remarque importante : le nombre des plantules à deux pousses subégales est ici augmenté, bien que la longueur moyenne de ces pousses soit parfois nettement inférieure à celle des témoins.

TABLEAU II.

Influence de la cinétine ajoutée à un milieu de White pur comme facteur de stimulation.

Milieu de culture.	Nombre de plantules: cultivées.	Nombre de plantules: à pousses. subégales.	Longueur moyenne (mm) des pousses: dominante (L_1).	Longueur moyenne (mm) des pousses: dominée. (L_2).	Longueur moyenne (mm) des pousses: L_1+L_2.	Rapport $\frac{L_2}{L_1}$ exprimé en %.
White pur	28	0	44,1	4,4	48,5	10
White pur + cinétine 0,5 mg/l	26,5	5	28,6	8,1	36,7	28
White pur + cinétine 1 mg/l	22	9	31,1	12,5	43,6	37

Tout se passe comme si la cinétine favorisait une croissance équilibrée des bourgeons sans influencer leur vigueur. Ce fait s'oppose à l'idée généralement admise qu'une levée d'inhibition se produit par l'intermédiaire d'une augmentation de vigueur. Il plaide au contraire en faveur de l'influence spécifique des cinines dans la dominance apicale.

(1) E. Hugon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 339.
(2) E. Hugon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1334.
(3) M. Wickson et K. V. Thimann, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 62.
(4) P. Champagnat, M. Rémy, E. Hugon et G. Cellarier, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 1961 (sous presse).
(Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de la dominance apicale en fonction de la grosseur du tubercule chez la Pomme de terre (variété Bintje).* Note de M. **Jean Lagarde**, transmise par M. Raoul Combes.

A l'obscurité et à 24°, les germes latéraux des tubercules de Bintje s'opposent d'autant plus efficacement à l'inhibition exercée par l'apex ou les axillaires de la pousse terminale que le poids des tubercules est plus élevé.

Sur le Crosne du Japon, nous avons déjà montré [1] que la dominance de l'apex d'un tubercule en germination s'exerce à la fois :

— sur les autres bourgeons du tubercule (bourgeons latéraux);

— sur les propres axillaires de la pousse en développement.

Il en est également ainsi (*fig.* 1, A et B) pour la Pomme de terre (variété Bintje), au moins dans les conditions où nous faisons nos essais (obscurité, 24°). Mais au bout d'un temps variable (quelques semaines à plusieurs mois), cette dominance disparaît, et l'on enregistre alors (*fig.* 1, A 1 et B 1) le démarrage de bourgeons latéraux ou de bourgeons axillaires [2].

On sait que la vigueur d'un axe favorise sa ramification [Champagnat [3], Huglin [4], etc.]. La vitesse de croissance, les dimensions (longueur et diamètre) des pousses ont été utilisées comme expression de cette vigueur. Sur les rameaux vigoureux, la présence, en quantité suffisante, de certaines substances, permettrait aux bourgeons axillaires de s'opposer à la dominance apicale, due à l'auxine ou à un inhibiteur spécifique. Sur les rameaux faibles, c'est au contraire la carence en ces substances qui serait responsable de l'inhibition [5]. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du poids des tubercules sur la ramification, et notamment sur le développement des germes latériaux.

Poids des tubercules (g).	Nombre de tubercules à germe apical intact.	Nombre de tubercules pour lesquels la levée de dominance intervient quand le germe apical a atteint						Nombre de tubercules avec levée de dominance pour	
		au plus 9 mm.	10 à 14 mm.	15 à 19 mm.	20 à 24 mm.	25 à 29 mm.	plus de 30 mm.	Ramifications axillaires.	Germes latéraux.
35 maximum..........	53	1	–	–	–	3	49	51	2
35- 55..............	20	–	–	–	–	–	20	14	6
50- 65..............	37	–	–	–	4	5	28	20	17
70- 85..............	62	1	1	1	3	25	31	22	40
90-100..............	50	1	2	2	7	23	15	2	48
Plus de 100..........	9	–	1	3	4	1	–	0	9

Notre étude (chambre obscure, 24°) a été faite avec six séries différentes d'échantillons : 35 g maximum, 35-55 g, 50-65 g, 70-85 g, 90-100 g et plus de 100 g. Les résultats en sont consignés dans le tableau ci-dessus.

a. La dominance apicale est nette dans toutes les séries. Le nombre d'exceptions, c'est-à-dire de tubercules sur lesquels un ou plusieurs latéraux démarrent avant que la pousse terminale ait atteint 15 mm, est de 1/53

(tubercules de 35 g maximum), 0/20 (35-55 g), 0/37 (50-65 g), 2/62 (70-85 g), 3/50 (90-100 g), 1/9 (plus de 100 g).

b. Mais la levée d'inhibition intervient souvent plus tôt sur les gros tubercules que sur les petits. C'est ainsi qu'elle a déjà eu lieu :

— avant que le germe apical ait atteint 30 mm pour : 4 tubercules sur 53 de 35 g maximum, 0/20 de 35-55 g, 9/37 de 50-65 g, 31/62 de 70-85 g (environ 1/2), 35/50 de 90-100 g (presque les 3/4) et 9/9 de plus de 100 g (totalité) ;

— avant que le germe apical ait atteint 25 mm pour : 1 tubercule sur 53 (35 g maximum), 0/20 (35-55 g), 4/37 (50-65 g), 6/62 (70-85 g), 12/50 (90-100 g), 8/9 (plus de 100 g).

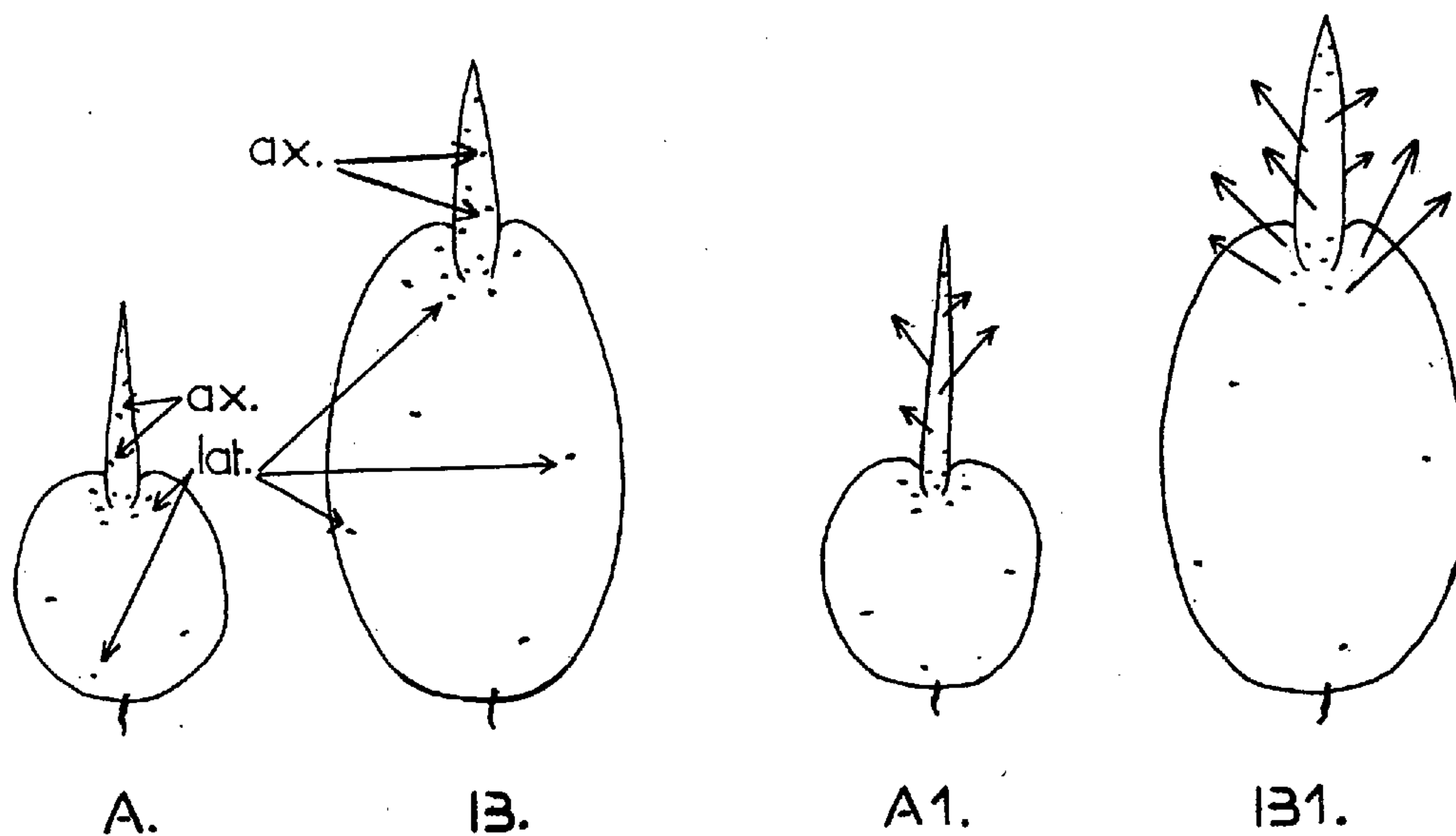


Fig. 1. — Sur A (petit tubercule) et B (gros tubercule), l'apex du germe terminal inhibe les bourgeons latéraux (lat.) et axillaires (ax.). La levée d'inhibition se traduit par développement des ramifications axillaires sur petit tubercule (A 1) et par développement des bourgeons latéraux (en général en équilibre avec ramifications axillaires) sur gros tubercule (B 1).

c. A partir de 70 g, on note quelques levées d'inhibition (avec départ de latéraux), alors que les sommets ne mesurent pas encore 20, 15 ou même 10 mm, les derniers cas correspondant en fait à une absence de dominance apicale.

d. Sur les petits tubercules, la levée de dominance se traduit par le départ de ramifications axillaires (*fig.* 1, A 1), qui inhibent les latéraux. Avec l'augmentation du poids des échantillons, les latéraux se développent de plus en plus fréquemment (*fig.* 1, B 1), stoppant même parfois les ramifications axillaires. La proportion de tubercules qui présentent un départ de latéraux est de : 2/51 (35 g maximum), 6/20 (35-55 g), 17/37 (50-65 g), 40/62 (70-85 g), 48/50 (90-100 g), 9/9 (plus de 100 g).

En résumé : 1° La dominance apicale est un phénomène général, mais elle a tendance à disparaître plus tôt sur les grosses unités que sur les petites. Au-dessus de 70 g, on peut enregistrer tous les termes de passage entre une dominance classique (aucune évolution appréciable de germes latéraux tant que la pousse apicale n'a pas atteint 25-30 mm) et une absence totale de dominance (un ou plusieurs latéraux évoluant en même temps que l'apical dès le début de la germination).

2° Lors de la levée naturelle d'inhibition, les latéraux ne se développent pas sur les petits tubercules, où ils sont supplantés par les ramifications axillaires de la pousse terminale. Mais, quand le poids des tubercules s'accroît, un ou plusieurs germes peuvent évoluer sur chaque unité, le plus souvent en équilibre avec les axillaires.

Donc, sur les gros tubercules, les bourgeons latéraux sont mieux à même de s'opposer à l'inhibition exercée, soit par le sommet, soit par les axillaires du germe apical : on retrouve ici un comportement comparable à celui d'une tige banale vigoureuse, et l'on est conduit à penser que, sur les petits tubercules, une carence est responsable de l'inhibition des germes latéraux. On ne saurait incriminer les réserves banales, qui sont toujours relativement abondantes, mais bien plutôt des substances oligodynamiques, dont la nature reste à préciser.

(1) J. LAGARDE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 266.
(2) *Ibid.*, 248, 1959, p. 582.
(3) P. CHAMPAGNAT, *Revue Cytol. et Biol. Végét.*, 15, n° 1, 1954.
(4) P. HUGLIN, *Ann. Amélior. des Plantes*, 2, 1958, p. 113.
(5) P. CHAMPAGNAT, *Bull. Soc. franç. de Physiol. Végét.*, octobre 1959, p. 95.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dépendance de la période du rythme endogène de zonations d'*Alternaria tenuis *auct. vis-à-vis de la température ou de la composition du milieu nutritif.* Note (*) de M. **Stephan Jerebzoff**, transmise par M. Henri Gaussen.

Le rythme endogène de zonations d'*Alternaria tenuis* se manifeste uniquement entre 22,5 et 24,8° C lorsque le champignon est cultivé à l'obscurité sur extrait de malt. Sa période est alors de 50 h à 23° C et de 71 h à 24,8° C. Par apport concomitant d'extrait de pomme de terre, la période interne prend une valeur identique à 23 et à 24,8° C; mais, d'une expérience à l'autre, cette valeur est égale à 35 ou à 46 h.

Dans les conditions naturelles de température, les rythmes endogènes journaliers et de marées sont caractérisés par une indépendance pratiquement complète de la durée de leur période vis-à-vis de la température ([3]), ([7]), ([8]). Le Q_{10} de leur période est en général légèrement supérieur ou égal à 1. Cependant un Q_{10} voisin de 0,8 à été aussi signalé chez *Gonyaulax* ([5]) et *Oedogonium* ([1]). Une propriété aussi surprenante fait l'objet d'interprétations assez diverses. D'après Bünning, elle peut refléter une réaction de base d'ordre physique ([2]). Cette indépendance de la période vis-à-vis de la température pourrait également résulter de l'interférence de réactions biochimiques dépendantes de la température et douées de coefficients thermiques complémentaires ([5]), ou bien encore d'un processus de couplage entre plusieurs ocsillateurs caractérisés par des coefficients compensateurs de température ([7]). Il a été aussi avancé que l'action périodique d'un facteur externe, de nature encore inconnue, pourrait être à la base du phénomène ([8]).

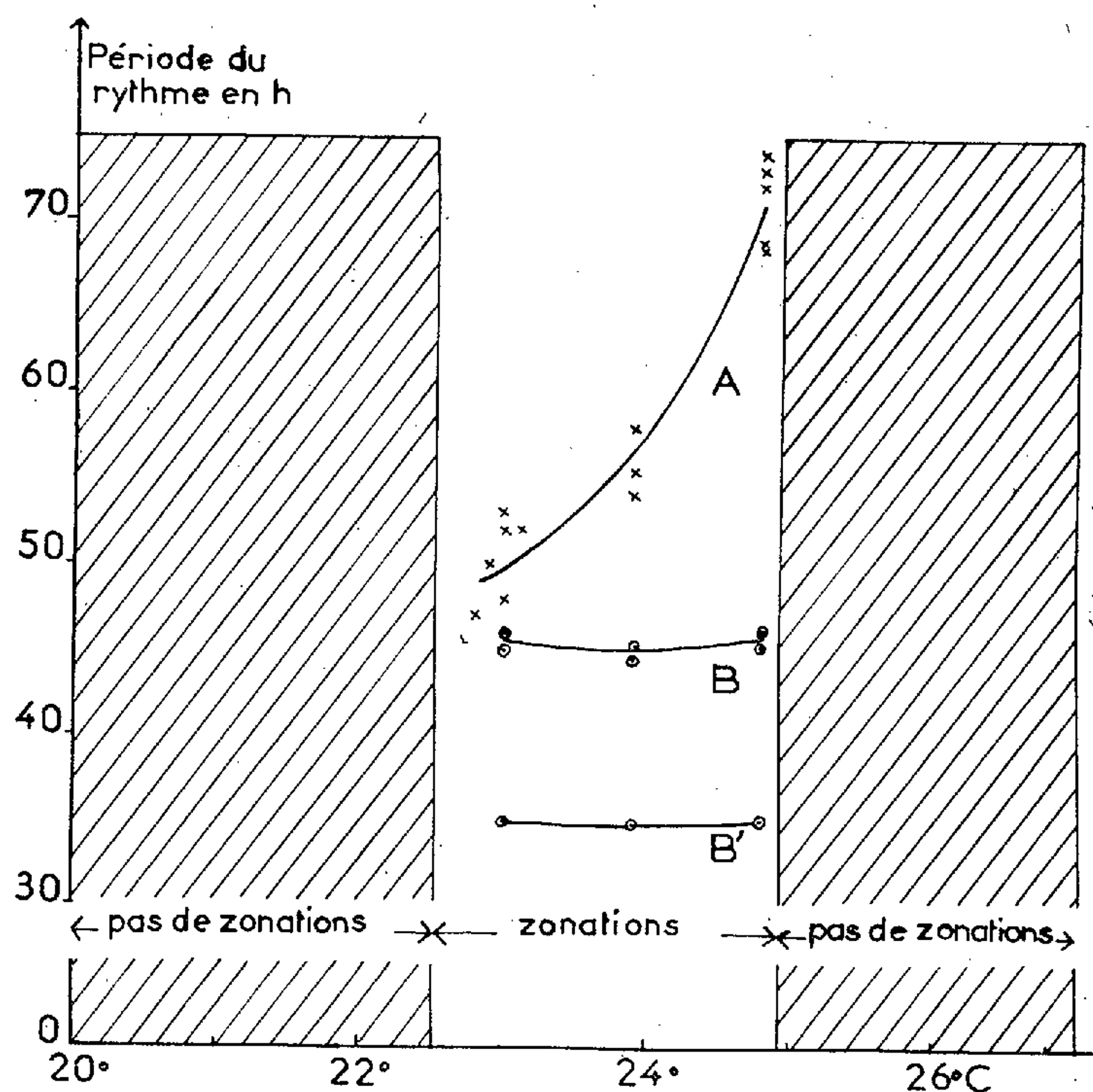
On sait d'autre part dans le cas de certains champignons, comme *Podospora anserina*, *Ascobolus immersus* et *Pestalozzia annulata* que la période interne, qui est respectivement égale à 28, 33 et 57 h à 26° C, prend une valeur double avec un abaissement de température de 10° C ([4]). Son Q_{10} est alors égal à 2 environ, et l'on rentre dans le cas des réactions biochimiques classiques.

On peut donc retenir que chez les différents organismes étudiés, la période du rythme endogène est, soit indépendante, soit dépendante, vis-à-vis de la température.

J'ai récemment signalé qu'à 23° C *Alternaria tenuis* présente à l'obscurité, sur extrait de malt gélosé, un rythme endogène de zonations de 50 h. Sous les mêmes conditions, mais cette fois sur extrait de pomme de terre, aucune zonation n'apparaît ([6]). Il m'a paru intéressant : 1° d'étudier l'action de la température sur la période du rythme endogène de ce champignon, 2° de voir ensuite si la modification du milieu de culture pouvait influencer la durée de ladite période à une température donnée.

1° *A. tenuis* a donc été cultivé en présence d'extrait de malt pendant 15 jours à l'obscurité complète et à des températures comprises entre 20 et 27° C.

Les zonations sont apparues entre 22,5 et 24,8° C. Les cultures placées à 22,5, 23, 23,8, 24,4 et 24,8° C ont formé respectivement 7, 6, 5, 4 et 4 zonations. Les valeurs de la période interne, déterminées au cours de plusieurs séries d'essais, ont été portées sur la courbe A de la figure. Nous remarquons que la période croît presque proportionnellement à la tempé-



Action de la température sur la formation des zonations et la période du rythme interne d'*Alternaria tenuis* cultivé à l'obscurité : A sur extrait de malt; B et B′ sur extrait de malt + extrait de pomme de terre.

rature, passant de 50 ∓ 2 h pour 23° C à 71 ± 3 h pour 24,8° C. Admettons une valeur moyenne de 50 h de la période à 23° C et de 71 h à 24,8° C· D'après la formule $\log Q_{10} = 10/(\Delta\theta) \log(\omega/\omega')$, où $\Delta\theta$ est l'écart de température considéré et ω et ω' les valeurs de la période, le Q_{10} de la période du rythme d'*A. tenuis* sur extrait de malt est de 0,14 environ. Nous retrouvons, mais en bien plus accentué cette fois, la réaction décrite chez *Oedogonium* ([4]) et *Gonyaulax* ([5]).

2° Pour l'étude de la seconde question posée, j'ai suivi le comportement du champignon en présence d'extrait de malt et d'un autre extrait, qui ne provoque pas, par lui-même, la formation des zonations chez ce même organisme, à savoir l'extrait aqueux de pomme de terre correspondant à

50 g/l de tubercules pelés. Ici aussi, les essais étaient menés pendant 15 jours à l'obscurité à des températures comprises entre 20 et 27° C.

Le rythme de zonations s'est manifesté en présence de la combinaison extrait de malt + extrait de pomme de terre. Cela s'est produit entre les mêmes limites de température que si l'extrait de malt était seul utilisé. Mais au cours de deux séries d'expériences *A. tenuis* a formé six zonations aux températures de 23, 23,9 et 24,8° C au bout de 15 jours de culture. La période interne était alors de 45 à 46 h aux trois températures indiquées (courbe B de la figure). Au cours d'une troisième série d'essais, sept zonations se sont formées en 15 jours et la période interne était de 35 à 36 h, aux trois températures précitées (courbe B' de la figure).

Il apparaît donc que l'extrait de pomme de terre, sans action en soi sur le déclanchement du rythme endogène du champignon, provoque, combiné à l'extrait de malt, une diminution de la période interne et surtout rend le rythme pratiquement indépendant de la température.

Il resterait à expliquer pourquoi il y a deux courbes B et B' si distantes l'une de l'autre.

En conclusion, nous connaissions jusqu'ici des organismes dont le rythme endogène pouvait être soit dépendant de la température, soit au contraire indépendant vis-à-vis de ce facteur. *Alternaria tenuis* nous fournit l'exemple d'un organisme chez lequel l'une ou l'autre réaction peut être provoquée en modifiant la composition du milieu nutritif.

Par ailleurs, cette réaction du champignon est à rapprocher du fait récemment signalé [6] que le caractère exogène ou endogène du rythme de zonations d'*A. tenuis* est sous la dépendance, non seulement des conditions physiques externes, mais aussi de la composition du milieu de culture [6].

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) F. Bühnemann, *Z. Naturforsch.*, 10 *b*, 1955, p. 305.
(2) E. Bünning, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 4, n° 3, octobre 1958.
(3) E. Bünning, *Die Physiologische Uhr.*, Springer, Berlin, 1958.
(4) J. Chevaugeon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1381.
(5) J. W. Hastings et B. M. Sweeney, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 43, 1957, p. 804-811.
(6) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 163-165.
(7) C. S. Pittendrigh et V. G. Bruce, *Rhythmic and synthetic process in Growth*, Rudnick, Princeton University Press, 1957, p. 75.
(8) H. M. Webb et F. A. Brown Jr., *Physiol. Rev.*, 39, 1959, p. 127-161.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques précisions au sujet de l'interaction entre auxine et « metabolites-antiauxines »*. Note (*) de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'antagonisme entre acide indol-β-acétique et biotine n'est pas dû à une simple destruction, dans le milieu ou dans les cellules de *Nectria galligena*, de l'auxine exogène. Le champignon protégerait même l'inactivation normale de l'auxine.

Pour des raisons indiquées ailleurs ([1]), j'ai cru constructif de considérer que l'auxine (AIA) exercerait son action accélératrice ou inhibitrice sur la croissance à partir de « centres » distincts. En ce qui concerne plus spécialement son action inhibitrice sur la croissance de *N. galligena* et d'autres champignons, j'ai admis que AIA serait dépourvu d'une spécificité stricte et que s'il en était également ainsi chez les végétaux supérieurs, l'extrême complexité du problème des corrélations trouverait une explication relativement satisfaisante. L'élégante démonstration de Mme Jerebzoff-Quintin ([2]) dans mon laboratoire, a par la suite apporté des données hautement constructives au sujet de l'absence de spécificité. En dépit de cela, des doutes étaient encore permis pour le cas des végétaux supérieurs; ceci en raison du type de croissance de *N. galligena* et à cause, surtout, de la nature des parois de ses cellules. Mais il convient de rappeler, au cours de telles remarques, que les cellules des jeunes feuilles ne réagissent pas à l'auxine au même titre que les cellules du coléoptile ou des tiges et que l'endroit de la cellule où l'auxine agit est loin d'être définitivement précisé. De plus, les récentes recherches de Wickson et de Thimann ([4]) et celles de Champagnat et de son collaborateur Hugon ([5]), à l'aide du test bourgeon, me paraissent justifier l'extrapolation, que j'ai cru devoir faire, aux végétaux supérieurs, des faits observés chez les champignons. C'est précisément à cause de cela qu'il me paraît également utile de revenir sur un autre point important soulevé souvent au cours de discussions ou d'excellentes publications ([6]), faute d'une communication *écrite* détaillée de ma part. Il s'agit de savoir si l'interaction entre AIA et ce que j'ai appelé « métabolite-antiauxine » résulte ou non de la destruction directe ou indirecte de l'auxine fournie au test *N. galligena*.

Il va de soi que, avant de tirer la moindre conclusion sur la nature possible des différentes interactions étudiées, je me suis assuré à l'aide de sections, de courbures de coléoptiles et surtout par des dosages chimiques et l'emploi des auxines synthétiques, qu'il n'y avait pas lieu de tenir compte d'une explication relativement aussi simple. A cet égard, j'ai eu l'occasion de fournir verbalement et à plusieurs reprises des preuves tangibles, je me suis par contre borné à signaler qu'on ne décèle pas, à l'aide du test *Avena*, un antagonisme entre extrait de coton et faible dose d'auxine [([1]), p. 370] et que, même lorsque l'extrait est fourni [([1]), p. 385]

à *N. galligena plusieurs jours* après l'auxine, l'inhibition de croissance est *rapidement* levée. Pour clore le débat, je crois utile maintenant de fournir quelques faits précis qui, d'une part, écartent la supposition de l'inactivation de l'auxine exogène et, d'autre part, font apparaître des données nouvelles qui me paraissent encore plus instructives.

A cet effet, le même nombre de tubes contenant 20 ml de milieu, ensemencé ou non avec *N. galligena*, est maintenu côte à côte à l'obscurité à 23° C. Au moment du dosage de l'AIA, on ajoute 20 ml d'eau bidistillée par tube, trois gouttes de HCl et l'on stérilise 5 mn à 105° C. La gélose précipitée, on retire les filaments, là où ils existent, pour les pesées et l'on se sert du liquide filtré pour les dosages colorimétriques. Sous les réserves formulées par Platt et Thimann [7] et d'autres, toutes les méthodes sont utilisables, de la très ancienne de Salkowski (1885) à celle, plus récente, de Pilet [8].

	Milieux + M/l.			Poids secs en milligrammes (P. S.) par culture et densités optiques (D. O).										
	A. I. A. $\times 10^{-4}$.	Biotine $\times 10^{-8}$.	Tubes ensemencés ou non.	A. stér. — D. O. — II.	J. ens. — D. O. — II.	10e jour. P. S.	10e jour. D. O. I.	10e jour. D. O. II.	20e jour. P. S.	20e jour. D. O. I.	20e jour. D. O. II.	30e jour. P. S.	30e jour. D. O. I.	30e jour. D. O. II.
A....	0	0	Non	0	0		0	0		0	0		0	0
A'...			Ensemenc.	–	–	13	0	0	33	0	0	40	0	0
B....	0	1	Non	0	0		0	0		0	0		0	0
B'...			Ensemenc.	–	–	17	0	0	37	0	0	42	0	0
C...	0	3	Non	0	0		0	0		0	0		0	0
C'...			Ensemenc.		–	18	0	0	38	0	0	47	0	0
D...	1	0	Non	0,18 (*)	0,17		0,06	0,11		0,03	0,06		0,01	0,03
D'...			Ensemenc.	–	–	7,6	0,06	0,15	21	0,08	0,17	30	0,06	0,16
E....	1	1	Non	0,17	0,18		0,06	0,11		0,03	0,06		0,01	0,03
E'...			Ensemenc.	–	–	15	0,05	0,15	36	0,10	0,19	40	0,08	0,18
F....	3	0	Non	0,52 (*)	0,50		0,23	0,39		0,21	0,38		0,14	0,22
F'...			Ensemenc.	–	–	6	0,25	0,50	18	0,33	0,51	23	0,28	0,52
G...	3	3	Non	0,52	0,51		0,23	0,41		0,20	0,34		0,14	0,24
G'...			Ensemenc.	–	–	14	0,27	0,50	35	0,35	0,53	42	0,31	0,59

P. S. : moyenne de cinq cultures. D. O. des milieux dédoublés avec de l'eau (parties aliquotes de cinq cultures) : avant stérilisation (A stér.); le jour de l'ensemencement (J. ens.); les 10e, 20e et 30e jours après. I et II : méthodes de dosages.

(*) D. O. légèrement < D. O. d'une solution aqueuse équivalente de AIA.

Le réactif est préparé et utilisé ici comme suit. Réactif : 2 ml Cl_3Fe, $6 H_2O$ (densité solution : 1,26) + 60 ml de SO_4H_2 + 100 ml de H_2O *Méthode* I : réactif 8 ml + liquide filtré 2 ml; maintenu 20 mn à 40° C. *Méthode* II : réactif 1 ml + liquide filtré 10 ml; porté à l'ébullition sur bec de gaz et refroidi rapidement par l'eau du robinet. A l'aide d'un filtre « Eral » 530 mμ, les dosages sont faits : avant stérilisation des milieux; après stérilisation 20 mn à 105° C au moment de l'ensemencement; aux 10e, 20e et 30e jours de culture. Pour le dosage de AIA dans les tubes non ensemencés, on détermine le zéro à partir du milieu de base sans auxine ni

biotine et pour celui des tubes ensemencés, à partir du milieu de base sur lequel pousse *N. galligena*; ceci pour des raisons évidentes et parce que le test sécrète ([3]) de faibles quantités de AIA.

Les écarts de densité optique prêtant présentement à des considérations spéculatives, mis à part, nous pouvons retenir des données consignées dans le tableau les faits ci-après :

1° Comme dans d'autres répétitions, mais pas toujours, la biotine accélère la croissance du test (P.S., séries A', B', C'); cette accélération est néanmoins très insuffisante pour justifier, à elle seule, la levée des inhibitions (P.S., séries D', E', F', G'). Par ailleurs, les méthodes utilisées ne permettent pas de déceler une modification du taux de AIA synthétisé par *N. galligena*, due à la biotine ajoutée (D.O., séries A', B', C').

2° Il n'y a pas de preuve tangible que la stérilisation à 105°C pendant 20 mn diminue les doses d'auxine ajoutée (colonnes 4 et 5).

3° Dans les tubes avec ou sans biotine non ensemencés, on décèle dans le temps une sensible inactivation de l'auxine, (séries D, E, F, G). Par contre, sous les mêmes conditions, lorsque *N. galligena* est ensemencé, le taux d'auxine ajouté reste pratiquement inchangé (séries D', E', F', G') Je dirai pour le moment que, des données disponibles, la sécrétion par *N. galligena* de l'AIA ne suffit pas pour justifier les faits ci-dessus. Il semble plutôt que le champignon soit en mesure d'empêcher la destruction de l'AIA, et ceci, qu'il y ait inhibition ou non de sa croissance due à l'auxine seule ou associée à la biotine.

4° Comme dans des expériences antérieures [([1]), p. 426 et ([2]), *b*], nous retrouvons qu'une molécule de biotine est antagoniste d'au moins 10 000 mol de AIA. L'antimétabolite étant dans ce cas l'auxine, le rapport ci-dessus pose des problèmes aussi intéressants que difficiles à résoudre pour le moment.

5° Enfin, il n'y a aucune preuve expérimentale que l'antagonisme auxine — biotine, et en général auxine — « métabolite antiauxine », résulte de la destruction *dans le milieu ou dans les cellules du champignon*, de l'auxine ajoutée. S'il en était ainsi, la densité optique des filtrats des tubes ensemencés des séries E' et G' devrait être partout zéro.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) F. NYSTERAKIS, *Rev. gén. Bot.*, 61, 1954, p. 285.

([2]) Mme S. JEREBZOFF-QUINTIN (*a*) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1389, (*b*) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1260.

([3]) Mlle J. BERDUCOU, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1052 et 235, 1952, p. 309.

([4]) M. WICKSON et K. V. THIMANN, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 62; *voir* également THIMANN, p. 815, chap. X, *Plant. Growth*, ed. Wiktor W. Nowinwki, 1960.

([5]) P. CHAMPAGNAT, *Bull. Soc. franç. Phys. Vég.*, 5, n° 3, 1959, p. 95.

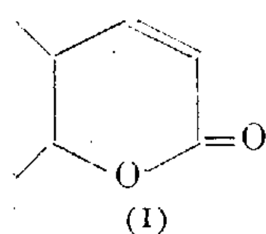
([6]) H. E. GRUEN, *Annual review of Plant Physiology*, 10, 1959, p. 405.

([7]) R. S. Jr. PLATT et K. V. THIMANN, *Science*, U. S. A., 123, n° 3184, 1956, p. 105.

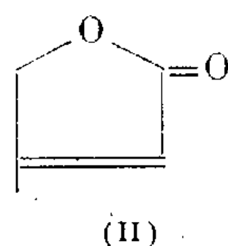
([8]) P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Caractérisation du groupement* $(R_1)(R_2)C{=}CH\ COO\text{-}R_3$ *dans un composé organique. Application aux corps du groupe digitalique.* Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

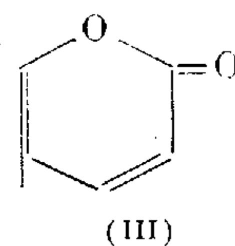
Un assez grand nombre de substances naturelles contiennent dans leur molécule le groupement $(R_1)(R_2)C{=}CH{-}COO{-}R_3$. Ce sont, par exemple, des acides éthyléniques comme les acides crotonique, fumarique, cinnamique, des olides comme les coumarines non substituées en 3 (I), les génines digitaliques, cardénolides (II) et bufénolides (III) et les glycosides correspondant à ces olides.



(I)



(II)



(III)

Aussi nous a-t-il paru de quelque intérêt de rechercher un procédé commode permettant de décider, sur une très petite quantité de matière, si une substance possède ce groupement ou non.

Le procédé que nous préconisons repose sur les deux considérations suivantes : *a.* par ozonation, puis hydrolyse, les substances contenant le groupement envisagé conduisent à la formation d'acide glyoxylique; *b.* l'acide glyoxylique est aisément caractérisé par une réaction colorée qui a été amplement utilisée par R. Fosse [1] et ses élèves dans leurs recherches sur les uréides dérivant plus ou moins directement de l'acide glyoxylique. Rappelons que le procédé de Fosse consiste à ajouter, à une solution aqueuse d'acide glyoxylique, du chlorhydrate de phénylhydrazine, puis du ferricyanure de potassium, et enfin de l'acide chlorhydrique concentré : il se produit alors une coloration rouge, dont Fosse a montré la sensibilité et la sélectivité.

Nous nous sommes proposé d'appliquer ces considérations en partant d'une tache sur papier de la substance à examiner et nous nous sommes finalement arrêté au mode opératoire suivant :

Quelques milligrammes du corps à essayer sont dissous dans un solvant peu volatil, tel que le butanol normal ou le nitrobenzène; une goutte de la solution obtenue est déposée sur une bandelette de papier Whatman, et la bandelette placée directement durant 15 mn dans un courant d'air ozoné; on pulvérise alors sur la tache une solution hydroalcoolique acide de chlorhydrate de phénylhydrazine [2] et abandonne 30 mn à l'air; puis on pulvérise sur la bandelette une solution aqueuse à 1 % de ferricyanure de potassium et place la bande de papier sur le goulot d'un flacon d'acide chlorhydrique : la présence du groupement $(R_1)(R_2)C{=}CH{-}COO{-}R_3$ se traduit par l'apparition d'une tache rouge violacé.

Cette réaction paraît simple et sûre; mais il est indispensable de faire une expérience témoin avec le solvant choisi : butanol, nitrobenzène, etc. qui peut contenir des impuretés dont l'oxydation conduit à la formation d'acide glyoxylique; on pourra, par exemple, faire sur la bandelette une seconde tache avec une goutte du solvant utilisé à côté de la goutte contenant la substance étudiée.

Tous les acides α-éthyléniques, toutes les coumarines ainsi que leurs glycosides, tous les composés digitaliques, cardénolides et bufénolides que nous avons soumis à cette épreuve nous ont donné une réaction positive. On remarquera que les bufénolides mis en évidence par cette réaction ne sont pas révélés par les réactifs nitrés utilisés pour caractériser les cardénolides (3).

Il est intéressant de noter que l'isodigitoxigénine, qui résulte d'une isomérisation de la digitoxigénine avec disparition de la double liaison (isomérisation : double liaison → cycle) ne donne plus de coloration dans les conditions où nous opérons; il en est de même pour la dihydrodigitoxigénine comme on pouvait le prévoir.

Tschesche (4) a établi récemment que l'α-gitoxigénone, qui ne donne pas de colorations avec les réactifs nitrés habituels, possède cependant la configuration normale (et non iso) des digitaliques. Tschesche en conclut que, si des corps digitaliques ayant un groupe cétonique en 16 existent dans des extraits végétaux, ils risquent de passer inaperçus avec les réactifs utilisés actuellement; l'emploi de la technique que nous proposons devrait révéler ces cétones.

Lorsque la teneur d'une plante en corps du groupe digitalique est très faible, et que la présence de ces corps est rendue vraisemblable par suite de la réaction positive aux réactifs nitrés d'un fractionnement d'extrait, l'utilisation du procédé que nous venons de décrire peut apporter un argument supplémentaire : c'est ainsi que nous avons pu nous convaincre de la présence probable de corps digitaliques dans les graines de *Lunaria biennis* Mœnch (Crucifère) (5).

Il est également intéressant de signaler qu'en appliquant notre technique à une goutte d'extrait butanolique de gelée royale, nous avons obtenu une réaction positive due sans doute à la présence, dans la gelée royale, des acides α-éthyléniques récemment signalés (6).

(1) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1615.

(2) Chlorhydrate de phénylhydrazine, 0,5; eau, 10; alcool, 20; acide chlorhydrique, 20. La solution est filtrée 1 h après sa préparation. Elle se conserve une quinzaine de jours.

(3) Toutefois le 1.3-dinitropnaphtalène révèle le scillarène A et la bufotaline, mais la réaction est peu sensible.

(4) *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 93, 1960, p. 1477.

(5) La présence de cardénolides a été signalée chez plusieurs plantes appartenant à cette famille végétale.

(6) M. BARBIER, E. LEDERER, T. REICHSTEIN et O. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1682.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

PHYSIOLOGIE. — *A propos du mécanisme d'action chémoréflexe ou central du « stimulus* CO_2 *» de la ventilation.* Note (*) de MM. **Pierre Bouverot**, **Roland Flandrois** et **Robert Grandpierre**, présentée par M. Léon Binet.

L'anhydride carbonique est l'un des facteurs qui contrôlent la ventilation dans les conditions normales. On admet que le stimulus CO_2 peut agir directement sur les centres respiratoires par voie sanguine, et indirectement par un mécanisme réflexe prenant son origine dans les chémorécepteurs carotidiens et aortiques; dans le premier cas, on parle de mécanisme d'action central ou centrogénique; dans le deuxième cas, de mécanisme chémoréflexe ou chémoréflexogénique ([3]), ([4]), ([5]). Mais, si l'existence de ces deux mécanismes est généralement admise, certains ([5]) pensent que le mécanisme chémoréflexe ne joue aucun rôle dans les conditions normales, c'est-à-dire quand le sujet est normocapnique, et admettent que ce mécanisme n'intervient qu'en cas d'hypercapnie. Ce problème est étudié chez le Chien, en utilisant la méthode du « test CO_2 » proposé par Dejours et collaborateurs ([1]).

Au moment de l'inhalation d'un volume ou de deux volumes courants consécutifs d'un mélange riche en gaz carbonique ($FI_{CO_2} = 0,06$) les pressions partielles de gaz carbonique dans l'air alvéolaire et dans le sang capillaire pulmonaire s'élèvent brusquement; cette élévation ne dépasse pas quelques millimètres de mercure et simule une variation physiologique spontanée de la pression partielle de gaz carbonique. Le sang, rendu ainsi légèrement hypercapnique, atteint après un délai de quelques secondes les chémorécepteurs qu'ils soient artériels ou centraux. On s'est proposé d'étudier l'effet ventilatoire de cette hypercapnie modérée, transitoire et « physiologique », avant et après la section des fibres chémoréceptrices aortiques et carotidiennes.

L'expérimentation porte sur 12 chiens anesthésiés au chloralose (0,08 g/kg) intubés au moyen d'une sonde à ballonnet. On enregistre simultanément la ventilation, mouvement par mouvement, au moyen d'un spiromètre de Tissot inscripteur, et le pH du sang circulant selon une méthode décrite antérieurement ([2]). Dans ces conditions, chez l'animal intact le pH varie entre 7,35 et 7,40 (moyenne : 7,37, erreur-type $\pm$ 0,005).

Chez l'animal privé de ses afférences chémosensibles le pH, avant les tests, était en moyenne de 7,32 $\pm$ 0,01).

Quarante-deux « tests CO_2 » sont réalisés chez l'animal intact, après que l'intégrité fonctionnelle des chémorécepteurs ait été vérifiée par l'observation d'une hyperventilation consécutive à l'injection dans la carotide primitive de lobéline; vingt-quatre « tests CO_2 » sont pratiqués chez

l'animal bivagotomisé et chémodénervé dont l'exclusion des zones chémosensibles sino-carotidiennes a été préalablement contrôlée par l'absence de toute hyperventilation consécutive à l'injection de lobéline.

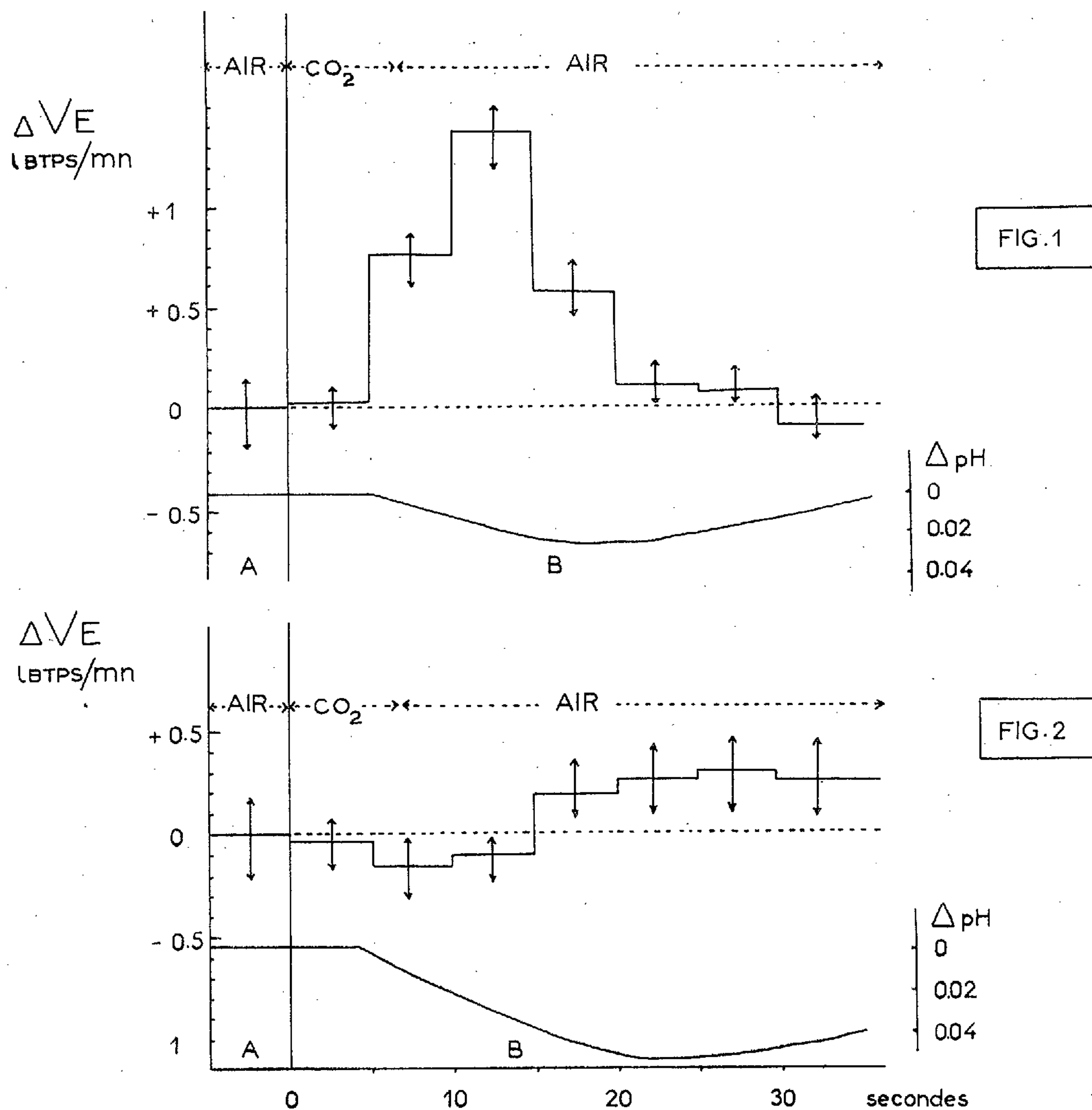


Fig. 1 et 2. — Action du « test CO_2 » isolé sur la ventilation et le pH artériel du chien anesthésié avant chémodénervation aortico-carotidienne (*fig.* 1) et après chémodénervation (*fig.* 2).

En A : ventilation et pH avant les tests, l'animal respirant l'air ambiant.

En B : ventilation et pH consécutifs à l'inhalation de un à deux volumes courants d'un mélange contenant 6 % de CO_2 et 94 % d'air; après cette brève inhalation d'un mélange hypercapnique, l'animal inhale à nouveau l'air ambiant. Chaque trait horizontal correspond au débit ventilatoire moyen mesuré sur une période de 5 s. Chez l'animal normal (*fig.* 1) une augmentation de la ventilation survient après un délai de 5 s. Chez l'animal chémodénervé (*fig.* 2), l'hyperventilation précoce n'est pas observée cependant que le pH diminue notablement. Les différentes valeurs de ventilation sont affectées de leur erreur-type.

Résultats. — Chez l'animal normal, l'inhalation d'un ou de deux volumes courants d'un mélange gazeux contenant 6 % de CO_2 et 94 % d'air entraîne, après un délai de 5 à 10 s, une augmentation de la ventilation

qui est maximale entre la 10e et la 15e seconde et disparaît rapidement ensuite. L'augmentation maximale moyenne de la ventilation atteint 30 %. On observe parallèlement à la réponse ventilatoire une baisse de pH de 0,02 à 0,03 unité (*fig.* 1).

Chez l'animal bivagotomisé et privé de ses afférences chémosensibles, l'hyperventilation précoce ne se produit plus quoique le pH s'abaisse d'une façon plus notable que chez l'animal intact; par contre, une légère hyperventilation de l'ordre de 6 % est observée après un délai de 15 à 20 s (*fig.* 2).

L'existence d'une importante réponse ventilatoire quelques secondes après l'inhalation d'un mélange hypercapnique chez l'animal aux chémorécepteurs intacts d'une part, l'abolition de ce phénomène après destruction de ses afférences chémosensibles d'autre part, représentent évidemment un argument essentiel en faveur de l'existence d'un mécanisme d'action chémoréflexe du stimulus CO_2. Cette partie de notre travail confirme les conclusions de Hesser [3].

Conclusion. — Chez le Chien chloralosé dont le pH artériel est normal et dont les afférences chémosensibles sont intactes, 5 s après le début d'une inhalation d'un mélange hypercapnique, survient une hyperventilation marquée qui atteint un maximum entre la 10e et la 15e seconde. Après chémodénervation aortique et carotidienne, l'inhalation de gaz carbonique ne provoque plus d'hyperventilation précoce, toutefois après un délai supérieur à 15 s, survient une augmentation très modérée de la ventilation.

Dans ces conditions expérimentales, celles du chien anesthésié à pH artériel normal, existe donc un contrôle chémoréflexe important de la ventilation par le stimulus gaz carbonique; cette observation laisse supposer que ce contrôle ventilatoire existe chez l'animal normal non anesthésié.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) P. Dejours, Y. Labrousse, J. Raynaud et R. Flandrois, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 239-243.

(2) R. Grandpierre, P. Bouverot, R. Flandrois, H. Boiteau et M. Chambrin, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 111-112.

(3) C. M. Hesser, *Acta Physiol. Scand.*, suppl. 64, n° 8, 1949, p. 1-69.

(4) C. Heymans et E. Neil, J. et A. Churchill, L. T. D. London, 1958, 1 vol, p. 271.

(5) C. F. Schmidt, *In Medical Physiology* de P. Bard, The cv mosby company, 1956, p. 358-383.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Biosynthèse induite de la nitrate-réductase par les cellules non proliférantes d'*Aerobacter aerogenes. Note (*) de

M. **Francis Pichinoty** et Mlle **Liliane D'Ornano**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

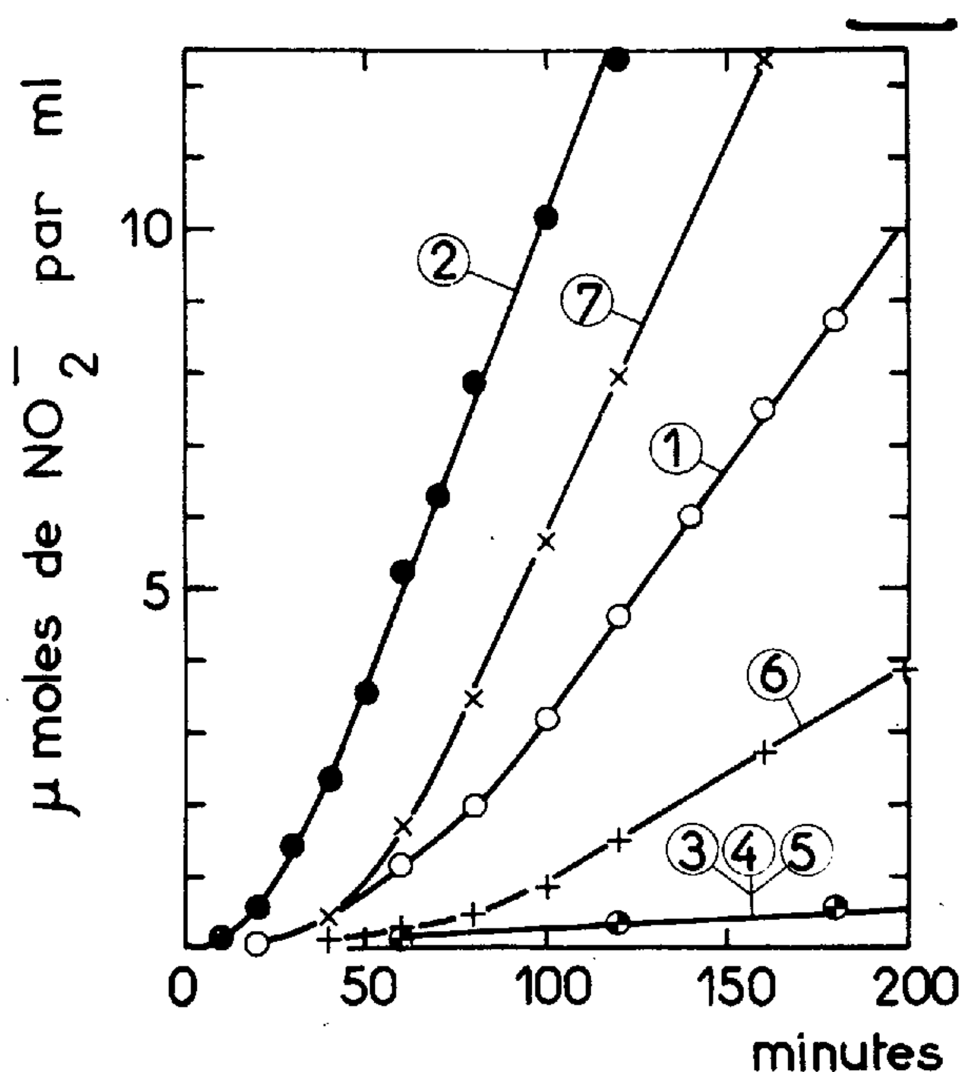
L'adaptation au nitrate des suspensions non proliférantes d'*Aerobacter aerogenes* est liée à la synthèse *de novo* d'une nitrate-réductase à partir des aminoacides libres. Cette enzyme a été extraite des cellules induites.

Pollock ([1]) a montré que les suspensions cellulaires d'un organisme coliforme cultivé sur un milieu dépourvu de nitrate acquièrent une activité nitrate-réductase élevée en présence de ce composé. Ces expériences ne permettent cependant pas d'établir la nature exacte du processus induit par le nitrate. En effet, d'après ces résultats, on peut considérer que la nitrate-réductase est de nature constitutive et que son activité ne peut se manifester dans les cellules non induites en raison de l'absence d'un transporteur d'hydrogène nécessaire au couplage de l'enzyme avec les déshydrogénases; on peut également envisager l'existence d'une barrière de perméabilité rendant l'enzyme inaccessible à son propre substrat. Chacune des hypothèses précédentes suppose que le fonctionnement de la nitrate-réductase au sein de la cellule bactérienne est rendu possible au cours du processus d'adaptation par la formation d'un transporteur d'hydrogène ou par celle d'une « perméase » ([2]). Les expériences rapportées dans la présente Note montrent que l'adaptation induite par le nitrate chez *A. aerogenes* est effectivement liée à la biosynthèse d'une nitrate-réductase.

La souche d'*A. aerogenes* utilisée (L III — I) est cultivée en aérobiose, dans un milieu synthétique à base de glucose et de chlorure d'ammonium. La composition de ce milieu a été précédemment décrite ([3]). Après 22 h d'incubation à 32°, les cellules sont centrifugées, lavées, puis remises en suspension. Les expériences d'induction sont réalisées de la manière suivante : on met les cellules à incuber, en anaérobiose et à 37°, en présence de : glucose, 50 μmoles/ml; tampon phosphate pH 7, 0,033 M; KNO_3, 25 μmoles/ml. Chaque système contient 2 à 4 mg de cellules (poids sec) par millilitre. Les inhibiteurs (chloramphénicol ou parafluorophénylalanine), les aminoacides (casaminoacides Difco ou phénylalanine) et le glucose sont ajoutés aux systèmes 15 mn avant l'addition de KNO_3. On effectue à des intervalles de temps réguliers des prélèvements de 1 ml dans lesquels on dose le nitrite par colorimétrie. L'activité nitrite-réductase de cette souche étant très faible, on peut considérer que la vitesse de formation de ce composé est égale à la vitesse de réduction du nitrate. L'extraction de l'enzyme est réalisée suivant le procédé de Nicholas et Nason ([4]).

L'activité nitrate-réductase des extraits est mesurée en présence de benzylviologène à l'aide d'une technique que nous avons décrite dans un Mémoire antérieur ([3]).

Les résultats d'une expérience sont résumés sur la figure. On voit d'après la courbe (1) que l'activité s'accroît dès l'addition de l'inducteur pendant une durée de 100 mn, puis devient rigoureusement constante. Au terme de cette période d'adaptation, la synthèse du système enzyma-



Adaptation d'une suspension cellulaire
contenant 2,5 mg de cellules (poids sec) par millilitre.
La solution de KNO_3 est ajoutée au temps 0.

(1) En l'absence d'aminoacides libres.
(2) En présence de casaminoacides (1 mg/ml).
(3) Système identique à (1) + chloramphénicol (50 µg/ml).
(4) » » (2) + chloramphénicol (50 µg/ml).
(5) » » (1) + parafluorophénylalanine (5.10^{-3} M).
(6) » » (1) + parafluorophénylalanine (5.10^{-4} M).
(7) » » (6) + phénylalanine (5.10^{-3} M).

tique cesse et la quantité de NO_2^- formée devient proportionnelle au temps. En présence d'aminoacides libres on obtient la courbe (2) d'aspect identique mais dans ce dernier cas, le processus d'adaptation est nettement plus rapide et l'activité finale des cellules est deux fois plus élevée. Il résulte de ces observations que la vitesse de formation du système enzymatique est limitée par les réserves endocellulaires d'aminoacides disponibles et que l'ion NO_3^- ne peut probablement pas être utilisé comme source d'azote par les cellules. Enfin cette adaptation est manifestement liée à une biosynthèse protéique puisqu'elle est complètement inhibée par le chloramphénicol

[courbes (3) et (4)] et par la parafluorophénylalanine [courbes (5) et (6)]. En présence de ces composés, on peut mesurer l'activité de base initiale des cellules; celle-ci est environ 50 fois plus faible que l'activité des cellules induites en présence d'aminoacides. D'autre part, l'inhibition provoquée par la parafluorophénylalanine est supprimée en présence d'une concentration 10 fois plus élevée de phénylalanine [courbe (7)]. Dans une autre série d'expériences, nous avons comparé l'activité nitrate-réductase des extraits de cellules non induites à celle des extraits des mêmes cellules induites en présence et en l'absence de chloramphénicol. Dans ce but, nous avons préparé des extraits à partir de cellules incubées anaérobiquement pendant 60 mn et nous avons constaté que seuls les extraits des cellules induites en l'absence de l'antibiotique présentent une activité élevée (66 μmoles de NO_3^- réduites par heure et par milligramme d'azote protéique); les autres extraits ont une activité négligeable. Ces résultats expérimentaux indiquent que l'ion NO_3^- induit la synthèse *de novo* de la nitrate-réductase à partir des aminoacides libres. Cette conclusion est justifiée par le fait que la technique utilisée pour mesurer l'activité des extraits est très spécifique : le benzylviologène réduit cède directement ses électrons à la nitrate réductase ([3]). Notons pour terminer que ces résultats préliminaires ne permettent pas d'écarter l'hypothèse suivant laquelle une « perméase » inductible est synthétisée en même temps que l'enzyme. Nos recherches ont actuellement pour but de déterminer la nature du mode de passage de l'ion NO_3^- à travers la barrière de perméabilité cellulaire.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) M. R. Pollock, *Brit. J. Exp. Path.*, 27, 1946, p. 419.
([2]) G. N. Cohen et J. Monod, *Bact. Rev.*, 21, 1957, p. 169.
([3]) F. Pichinoty, *Folia Microbiol.*, 5, 1960, p. 1.
([4]) D. J. D. Nicholas et A. Nason, *J. Bact.*, 69, 1955, p. 580.

(*Laboratoire de Chimie bactérienne,
Centre National de la Recherche Scientifique, C. R. S. I. M.,
66, rue Saint-Sébastien, Marseille, 6e.*)

BIOCHIMIE. — *Relations entre la transformation d'acétate de sodium 2-^{14}C en cis-polyisoprène et la présence d'acide malonique.* Note (*) de MM. **Paul Fournier, Jean d'Auzac, Serge Pujarniscle et Tuong Chi Cuong**, présentée par M. Georges Champetier.

En incubant de l'acétate de sodium 2-^{14}C dans du latex frais d'*Hevea brasiliensis*, la proportion de cis-polyisoprène radioactif est d'autant plus élevée qu'il apparaît moins d'acide malonique marqué dans le milieu.

Le mécanisme de formation des composés terpéniques par les êtres vivants est maintenant bien établi (1) et s'applique également au cis-polyisoprène (2). Or, on sait que les aptitudes de certains types d'hévéas à produire du caoutchouc sont très différentes : aussi avons-nous cherché à déceler des causes de ces variations dans le processus de la biosynthèse et nos premiers résultats nous conduisent à formuler une hypothèse sur un mécanisme qui limiterait la formation du cis-polyisoprène au sein de l'arbre.

De précédents travaux (3) indiquent qu'on peut incuber, par exemple, de l'acétate de sodium 2-^{14}C dans du latex frais et stérile, et obtenir ainsi du caoutchouc radioactif. Nous avons pensé qu'en analysant le sérum et en évaluant la radioactivité du caoutchouc, il serait possible de dresser un bilan de l'utilisation du précurseur. Nous avons pu mettre ainsi en évidence que l'incubation d'acétate 2-^{14}C dans du latex donne, outre le caoutchouc marqué, des acides organiques et des acides aminés radioactifs; les acides organiques sont les plus radioactifs et il a été possible de caractériser parmi eux les acides du cycle de Krebs.

Nous avons pu relier les variations, suivant les conditions expérimentales, du rendement de la transformation du substrat en polyisoprène à la présence d'un acide organique marqué que des analyses par chromatographie ont révélé être de l'*acide malonique*. L'examen du tableau I, qui résume les résultats obtenus avec deux latex de clones différents, fait ressortir qu'à une faible transformation d'acétate de sodium 2-^{14}C correspond toujours une quantité importante d'acide malonique.

Tableau I.

Incubation de 5 μC *d'acétate de sodium* 2-^{14}C *par millilitre de latex*, 3 h à 28°.

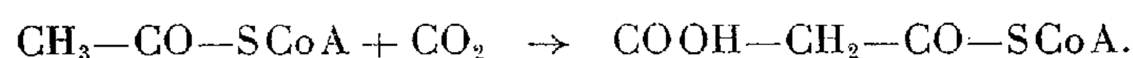
	1re expérience.		2e expérience.	
	Latex n° 1.	Latex n° 2.	Latex n° 1.	Latex n° 2.
Radioactivité du caoutchouc coups/mn/mg...	6 300	300	1 300	5 300
» de la tache malonique........	20	120	110	28

Cette corrélation entre la formation d'acide malonique et un rendement médiocre de la transformation du substrat en caoutchouc a pu être confirmée, en particulier, par les deux expériences suivantes.

1. En incubant du latex avec une dose donnée d'acétate de sodium $2^{14}C$, on constate que la vitesse de transformation du substrat en caoutchouc diminue considérablement en fonction du temps et que cette diminution de vitesse coïncide avec l'apparition dans le milieu d'acide malonique marqué.

2. Si l'on utilise pour l'incubation du latex récolté sur un arbre à un moment où l'on peut considérer que l'activité biologique des cellules laticifères est maximale (c'est-à-dire peu de temps après la saignée normale, au moment où l'arbre recrée ses réserves), on constate bien que ce latex transforme le substrat avec un haut rendement; mais le retour à une activité normale coïncide encore avec l'apparition dans le sérum d'acide malonique marqué.

L'acide malonique, bien connu comme inhibiteur du cycle de Krebs, se synthétise, comme l'a montré Wakil (4), à partir de l'acétyl-coenzyme A suivant la réaction



$$CH_3{-}CO{-}SCoA + CO_2 \rightarrow COOH{-}CH_2{-}CO{-}SCoA.$$

Nous avons vérifié qu'une atmosphère d'anhydride carbonique entrave la transformation d'acétate en polyisoprène et que, corrélativement, la teneur en acide malonique est augmentée (tableau II); l'expérience sous atmosphère d'azote indique que l'absence d'oxygène n'est pas en cause. En outre, l'incubation de bicarbonate marqué au ^{14}C ne nous ayant pas permis de déceler de radioactivité du caoutchouc, on ne peut considérer l'anhydride carbonique comme un substrat préférentiel dont la transformation aisée en polyisoprène annihilerait celle de l'acétate. Dans cet ensemble d'expériences, le ralentissement de la formation du caoutchouc semble bien en relation avec l'accroissement de la teneur en acide malonique.

TABLEAU II.

Incubation de 5 μC *d'acétate* $2^{14}C$ *par millilitre de latex*, 3 h à 28°.

Incubation effectuée sous	Oxygène.	Azote.	Gaz carbonique.
Radioactivité du caoutchouc coups/mn/mg.	3 300	4 000	640
» de la tache malonique	20	22	44

Ce résultat ne concorde pas avec les observations de Chrastil (5) qui a indiqué que les inhibiteurs du cycle de Krebs augmentent la teneur en caoutchouc lorsqu'on applique ces composés sur des feuilles de *Koksaghyz* ou les injecte dans des racines de cette plante. En opérant ainsi, cet auteur n'a toutefois pas prouvé que ces inhibiteurs pénètrent jusqu'aux cellules laticifères, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on utilise directement le latex.

Nous poursuivons ces recherches en vue de préciser la relation entre la formation du caoutchouc et celle de l'acide malonique et nous nous propo-

sons également, en tenant compte du fait que la biogénèse des composés terpéniques semble pouvoir être conçue selon un schéma unique, d'examiner si le même phénomène d'inhibition n'intéresse pas aussi la synthèse du cholestérol par les cellules de foie de Rat.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) *Biosynthesis of terpenes and sterols* (Symposium de la fondation Ciba), J. et A. Churchill, Londres, 1959.

(2) F. Lynen et U. Henning, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 820.

(3) H. J. Teas et R. S. Bandurski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3549; R. B. Park et J. Bonner, *J. Biol. Chem.*, 233, n° 2, 1958, p. 340.

(4) S. J. Wakil, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6465.

(5) J. Chrastil, *Biol. tchécoslovaque*, 3, 1954, p. 332.

(*Institut Français du Caoutchouc, 42, rue Scheffer, Paris, 16e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nécessité du zinc, comme oligoélément, pour la synthèse de la phénylalanine par l'*Aspergillus niger *et son remplacement partiel possible par le cadmium.* Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le zinc est indispensable à la synthèse de la phénylalanine par l'*Aspergillus niger* et peut être partiellement remplacé par le cadmium.

Nous avons déjà eu l'occasion de démontrer que le zinc est un oligoélement indispensable à la synthèse du tryptophane et de la tyrosine par l'*Aspergillus niger*, et que dans ces deux fonctions ce métal pouvait être remplacé par du cadmium (1), (2). On ne connaît pas toutes les étapes de la biosynthèse des aminoacides aromatiques, mais il semble que chez la majorité des êtres vivants réalisant cette synthèse il y ait un précurseur commun à ces trois aminoacides possédant un noyau benzénique. Dans ces conditions il était particulièrement intéressant de chercher si l'effet du zinc sur la synthèse de la phénylalanine se trouvait analogue à celui observé dans le cas de biosynthèse du tryptophane et de la tyrosine par l'*Aspergillus niger*.

Une étude qualitative préliminaire effectuée d'après l'aspect des taches données par les aminoacides provenant d'hydrolysats de protéines isolées de thalles d'*Aspergillus niger* et réalisées par chromatographie de partage sur papier suivant la technique de F. Turba (3), nous a prouvé qu'il en était pour la phénylalanine comme pour le tryptophane et la tyrosine, mais qu'il fallait que le milieu soit très pauvre en zinc pour que le phénomène observé soit net.

Les thalles de ce champignon étant assez pauvres en phénylalanine, il se posait *a priori* un difficile problème analytique que nous avons dû d'abord résoudre. C'est finalement en nous adressant à la méthode maintenant bien connue, de Bizerte, Osteux, Levy, Geschwind et Li (4) qui consiste à transformer les aminoacides en dérivés dinitrophénylés qu'on isole par une chromatographie bidimensionnelle et qu'on dose spectrophotométriquement après élution. En apportant quelques modifications de détails qui seront publiées dans une autre revue, nous sommes arrivés à obtenir une réponse linéaire entre 0 et 30 μg avec une erreur absolue de seulement 0,2 μg sur une seule détermination, rendant ainsi la méthode absolue. Néanmoins comme la plus grosse difficulté reste de déposer avec précision 40 μl seulement de solution acétonique sur le papier, nous avons effectué chaque fois trois chromatographies, ainsi que des contrôles, nous assurant une précision réelle, finale de l'ordre de 5 % sur la phénylalanine. L'imprécision sur le dosage de la protéine [extraite suivant Roberts

et coll. [5])] reste malheureusement de l'ordre de 10 %. Toutes les techniques de culture (fioles de silice) et de purifications, sont celles que nous avons utilisées antérieurement [6]. Nous avons opéré statistiquement avec chaque fois 64 cultures dont les écarts sont par ailleurs faibles.

Nous ne donnerons à titre d'exemple que les résultats obtenus dans deux cas : 1° culture avec milieu très pauvre en zinc (5 μg/l) qui pour cette raison (rendement très faible du thalle) n'a pu être observé dans les premières heures; 2° culture sur milieu renfermant 15 μg de zinc par litre, de manière à bien mettre en évidence l'action du cadmium [*voir* [7]], tout en ayant encore un effet dû à la carence en zinc. Le départ de culture de ce deuxième lot a été plus tardif, les spores étant plus âgées.

	Age cult. (jours).	Poids sec moyen en mg par culture.	% de protéine dans thalle.	Phénylalanine. % de protéine.	Phénylalanine. μg par culture.	Phénylalanine. mg/g de thalle sec.
		Lot n° 1.				
Témoins (250 μg Zn/l)	2,5	280	14,4	2,02	900	3,21
	3,5	381	10,6	1,96	790	2,05
	4,5	365,4	6,64	2,22	441	1,21
Carencés (5 μg Zn/l)	2,5	16	2,1	1,75	6	0,37
	3,5	9	5,6	1,36	7	0,77
	4,5	6,1	3,4	1,44	5,55	1,00
Carencés (+ 450 μg Cd/l)	2,5	20	5,1	3,22	32	1,6
	3,5	17,5	10,0	1,76	30,4	1,7
	4,5	28,7	9,8	1,13	32	1,1
		Lot n° 2.				
Témoins (250 μg Zn/l)	2	15	16,4	2,75	68	4,52
	3	165	9,2	2,76	425	2,58
	4	272	7,7	2,52	527	1,94
Carencés (15 μg Zn/l)	2	6,3	18,8	1,98	6,7	2,5
	3	25,2	11,2	2,75	78	3,09
	4	21,7	8,9	–	–	–
Carencés (+ 450 μg Cd/l)	2	7,5	15,5	5,71	67	8,92
	3	46,9	8,7	2,7	108	2,31
	4	51	17,45	3,3	297	5,81

L'examen de ce tableau fait ressortir, entre autres, les faits suivants :

1° Pour les thalles témoins, le taux de phénylalanine dans la protéine reste, aux erreurs près, constant au cours du temps, comme il l'était pour la tyrosine et le tryptophane, mais varie un peu d'une culture à l'autre prouvant l'hétérogénéité génétique et la nécessité d'opérer comme nous l'avons fait de façon comparative et simultanée.

2° Il faut réaliser une plus forte diminution de taux de zinc du milieu pour abaisser la teneur en phénylalanine des protéines que pour abaisser

celles du tryptophane et de la tyrosine. En effet, avec seulement 15 μg de zinc par litre, ce taux de phénylalanine, un peu plus bas au départ de la culture, remonte presque tout de suite au taux normal.

3° L'expérience faite avec 5 μg de zinc par litre prouve que dans la chaîne totale de synthèse, le zinc indispensable, peut être partiellement remplacé par le cadmium. Le fait qu'il faut un taux minimal de zinc, non remplaçable, confirme et éclaire l'expérience antérieure sur le poids sec total du thalle (7). Dès que ce taux minimal est atteint dans le milieu auquel on a ajouté le cadmium (lot n° 2) la synthèse de la phénylalanine, comme d'ailleurs celles de la tyrosine et du tryptophane est plus forte que celles d'autres constituants du thalle pour lesquels le zinc ne peut pas être remplacé. Ce fait est en faveur d'un précurseur commun aux trois amino-acides.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2237.
(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2951.
(3) *Chromatographische Methoden in der Protein Chemie*, Springer, Berlin, 1954, p. 175.
(4) G. Bizerte et R. Osteux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 50; A. Levy, I. Geschwind et C. Li, *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 187.
(5) R. B. Roberts, D. H. Abelson, R. B. Cowie, E. T. Bolton et R. J. Britten, *Studies of biosynthesis in* E. Coli, Carnegie Inst., Washington, 607, 1955.
(6) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1179; 246, 1953, p. 2541; 247, 1958, p. 888.
(7) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la désiodation des hormones thyroïdiennes tritiées.* Note de MM. **Jacques Nunez** et **Claude Jacquemin**, présentée par M. Marcel Delépine.

La désiodation des hormones thyroïdiennes (iodothyronines) marquées par ^{131}I ou ^{3}H en présence de coupes de foie conduit à la formation d'iodures et de thyronine (T_0) (1), (2). T_0 marquée en 3,5 par ^{3}H est à son tour dégradée, entre autres, en L-tyrosine (3).

Les milieux réactionnels additionnés de L-thyroxine (T_4) ou de 3.5.3'-triiodothyronine (T_3) marquées par ^{131}I renferment en outre toujours, après dégradation d'une partie de l'hormone, un corps iodé ne présentant pas de migration chromatographique en présence des multiples solvants mis en œuvre ($R_f = 0$). Ce corps a été identifié à une iodoprotéine dont l'halogène est compris dans des restes de 3-monoiodo-L-tyrosine et 3.5-diiodo-L-tyrosine (MIT et DIT) (4).

La présence de cette iodoprotéine peut traduire l'halogénation directe d'une protéine aux dépens de l'iode hormonal ou un processus plus complexe. On peut en effet envisager, dans le premier cas, l'existence soit d'une transiodation, soit d'une réaction de substitution de I_2 prenant naissance par oxydation des iodures libérés auparavant et, dans le second, l'association à une protéine spécifique d'un reste tritié d'iodotyrosine provenant de l'hormone marquée non désiodée ou réhalogénée secondairement.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier le métabolisme tissulaire de T_3 et T_4 marquées par ^{3}H afin de préciser la nature des corps formés.

1. Des coupes de foie, de muscle et de rein de Rat désiodent T_3 et T_4 (10^{-5} à 10^{-8} M) marquées par ^{3}H sur les positions α et β (activité spécifique : 108 mc/mM) (5) dans les mêmes conditions que T_3 et T_4 marquées par ^{131}I (1). La déshalogénation est presque complète lorsque le milieu d'incubation est maintenu 2 h à 37°, puis 3 ou 4 jours à 0°, celle des témoins non additionnés de tissu étant presque nulle. Le liquide dans lequel sont immergées les coupes renferme à des temps successifs de l'expérience la plupart des dérivés tritiés identifiés après incubation de T_0 et décrits dans un travail antérieur (3), ainsi que les dérivés acétiques de T_4 ou T_3. Mais ni T_0, ni la tyrosine (Tyr) ne s'accumulent dans le liquide d'immersion; elles ne renferment jamais plus de 10 à 20 % de ^{3}H mis en œuvre dans T_4. En revanche, la radioactivité de la tache tritiée de $R_f = 0$ augmente progressivement : elle comprend la totalité de ^{3}H à la fin de l'essai (*fig.* 1). Nous avons enregistré la formation du même produit en présence d'une thyroxine désiodase purifiée (6).

2. La nature du corps de $R_f = 0$ obtenu après incubation prolongée de coupes de tissu dans un milieu renfermant T_4 marquée par ^3H a particulièrement retenu notre attention. Ce produit, non dialysable, migre au niveau d'un groupe de globulines par électrophorèse sur papier. Sa radioactivité n'a pu en être dissociée, même partiellement, par chromatographie en présence de divers solvants acides, neutres ou alcalins. L'hydrolyse pancréatique (enzymes pancréatiques totales) de ce corps permet d'en

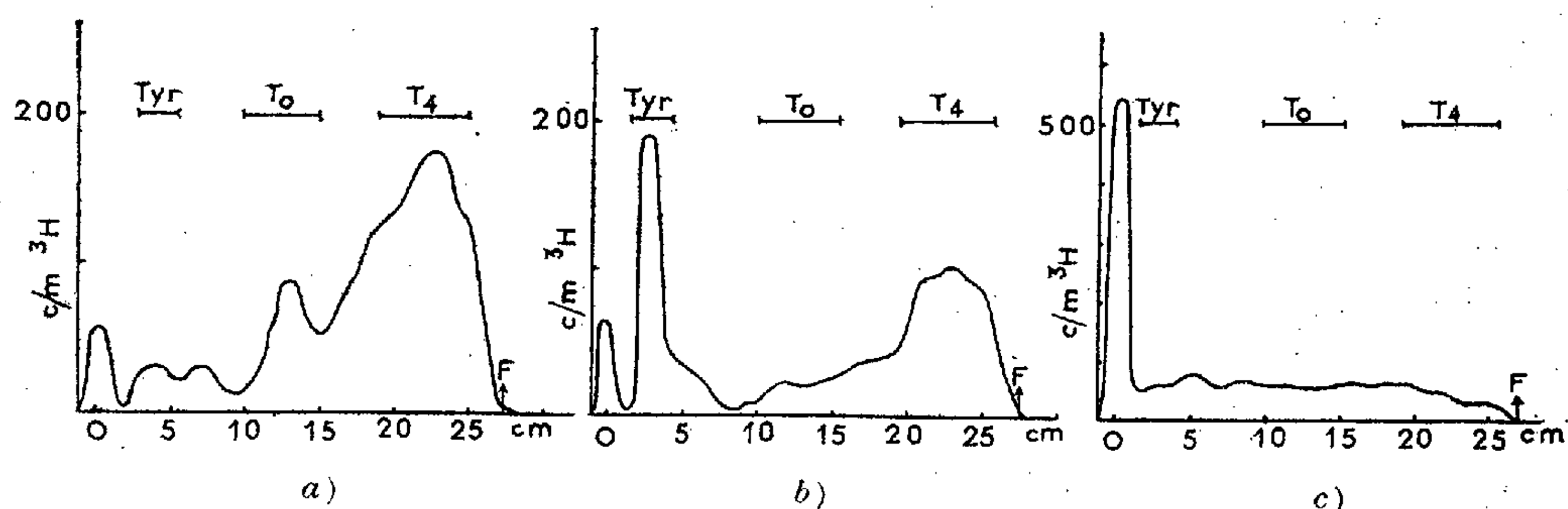


Fig. 1. — Radiochromatogramme du liquide surnageant de 150 mg de coupes de tissus de Rat incubées en présence de 7,5 µg de ^3H-T_4. Solvant : *n*-butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17). *a*. Coupes de foie incubées 2 h à 37°. *b*. Coupes de muscle incubées 2 h à 37°. *c*. Coupes de muscle incubées 2 h à 37°, puis 76 h à 0°.

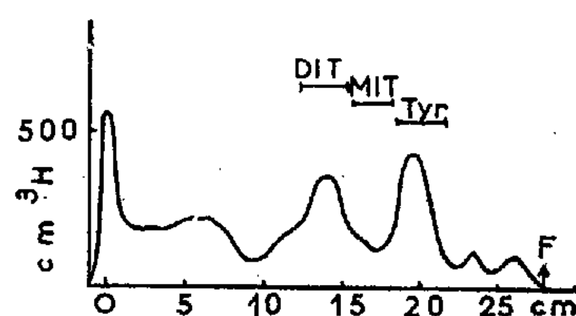


Fig. 2. — Radiochromatogramme de l'hydrolysat pancréatique de 96 h du surnageant de coupes de foie de Rat incubées en présence de ^3H-T_4. Solvant : méthanol-acétate d'ammonium 0,2 M (1 : 2,5).

libérer progresssivement, dans les conditions indiquées ci-dessous (*fig.* 2), des composés tritiés, parmi lesquels nous avons identifié, par chromatographie, MIT, DIT et Tyr. Des faits analogues ont été observés à partir de la désiodation de T_3.

Discussion des résultats. — MIT, DIT et Tyr tritiées pouvant être libérées par protéolyse, il y a lieu d'envisager qu'elles sont liées à une protéine. Des essais poursuivis en collaboration avec S. Grall et J. Grosdemange ont établi que les mêmes acides aminés ne se retrouvent pas dans un produit de $R_f = 0$ lorsque des coupes de foie sont incubées en présence de MIT ou de DIT marquées par ^{131}I, qu'elles désiodent activement, ou de Tyr marquée par ^3H. Le phénomène étudié traduit donc une spécificité propre à la déshalogénation des iodothyronines; aussi, la question de la participation de la thyroxine-désiodase à ce processus mérite-t-elle d'être posée.

Seules des hypothèses peuvent actuellement être faites à ce sujet. Les restes de DIT, MIT et Tyr tritiées sont fixés à une protéine par une liaison que seule la protéolyse a jusqu'ici permis de rompre; cette liaison est beaucoup plus stable que celle existant entre T_3 et T_4 et les protéines plasmatiques (TBP) ou cellulaires (TBP_c) qui les transportent ou les fixent. De plus, il est très improbable que les restes de DIT ou MIT tirent directement leur origine du radical 3.5-diiodo 4-phénoxyaminopropionique (cycle B) de T_3 ou T_4, car elles renferment ^{131}I même lorsque T_3 et T_4 ne sont marquées que sur le radical *p*-hydroxyphénoxylé (cycle A). La diversité des résultats obtenus lors de l'action des coupes de tissu sur des iodotyrosines et des iodothyronines, suggère que la désiodation des secondes doit être mise en cause. Ces divers faits peuvent être coordonnés dans une hypothèse de travail, selon laquelle un système protéique spécifique fixant T_3 et T_4 dans les cellules les désioderait sans en libérer la thyronine; celle-ci subirait une rupture du pont oxydique en détachant le cycle A et le reste de tyrosine (cycle B) combiné à la protéine participerait ensuite à une réaction de transiodation donnant naissance à MIT et DIT.

Conclusions. — La désiodation des iodothyronines tritiées (T_3 et T_4) en présence de coupes de tissu (foie, muscle, rein) conduit à la formation d'une protéine à laquelle sont fixés des restes de tyrosine, de 3-monoiodotyrosine et de 3.5-diiodotyrosine marquées par ^3H. Ces acides aminés liées à la protéine par une liaison stable ont pu en être libérés par protéolyse enzymatique et leur formation à partir des iodothyronines au sein de la protéine spécifique opérant la désiodation enzymatique de ces dernières mérite d'être envisagée comme hypothèse de travail.

(1) S. Lissitzky, M. T. Benevent, M. Roques et J. Roche, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 1329.
(2) J. Nunez, Cl. Jacquemin et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 544.
(3) S. Lissitzky, M. T. Benevent, J. Nunez, Cl. Jacquemin et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 267.
(4) J. R. Tata, *Biochem. J.*, 77, 1960, p. 214.
(5) J. Nunez et Cl. Jacquemin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 138.
(6) Ces résultats seront publiés avec S. Lissitzky, M. T. Benevent et M. Roques.

(*Biochimie générale et comparée, Collège de France.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure des alcools triterpéniques isolés de* Jacquinia armillaris *Jacq.* (1). Note (*) de M. **Marie-Robert de Maheas**, présentée par M. Roger Heim.

L'obtention de nouveaux dérivés acétylés et la purification plus poussée de la génine C, précédemment isolée du *Jacquinia armillaris* Jacq. (1), nous ont permis l'identification de cette génine à la primulagénine A, extraite par A. Margot et T. Reichstein de *Primula officinalis* et de *P. élatior* (2).

Au cours de notre précédent travail nous avions isolé du *J. armillaris* Jacq. un corps, la génine C, ayant les constantes suivantes : F 225-228°, $[\alpha]_D^{25°}$ + 42,6°, formule brute $C_{30}H_{50}O_3$, donnant par acétylation pyridinée un diacétate, F 206-208°, dont le spectre infrarouge montrait encore une absorption à 3 580 cm^{-1} correspondant à un hydroxyle resté libre. Nous en avions déduit la présence probable d'un hydroxyle tertiaire.

Par la suite, malgré plusieurs tentatives de déshydratation, nous n'avons pu obtenir la réduction de cet hydroxyle tertiaire et le dioldiéthylénique cherché. De plus, en acétylant des quantités plus importantes de substance, nous nous sommes aperçu que les rendements étaient anormalement bas quelles que soient les conditions appliquées.

Enfin, en réduisant, par la technique de Wolf-Kishner, modifiée par Huang-Milon, la génine D également isolée du *J. armillaris* Jacq. (1), nous avons obtenu un corps en $C_{30}H_{50}O_3$ n'abaissant pas le point de fusion de la génine C et donnant un dérivé diacétylé identique.

Ces faits nous ont engagé à reprendre la purification de quantités plus importantes des produits de l'acétylation de la génine C. Nous avons ainsi pu observer :

1° que si l'acétylation pyridinée est réalisée par un contact de 12 h à la température ordinaire, nous obtenons deux diacétates de points de fusion proches, 216-217° et 211-213°, et des traces d'un troisième diacétate de point de fusion plus élevé, $\sim$ 250°;

2° lorsque le contact est prolongé 36 h à la température ordinaire, nous isolons encore le diacétate F 216-217°, mais beaucoup moins du diacétate F 211-213°, des quantités plus importantes du diacétate F 255-257° et un triacétate F 155-156° (déc. 110°);

3° enfin, une ébullition de 2 h à reflux nous fournit seulement le diacétate F 216-217° et le triacétate F 155-156°.

Les produits de ces trois acétylations ont été obtenus par chromatographie sur alumine (Merck) avec les systèmes d'éluants suivants :

Première acétylation. — Le résidu sec dissous dans le benzène est élué successivement dans le benzène, le mélange benzène-éther (9/1) et le mélange benzène-éther (1/1).

Deuxième acétylation. — Le résidu sec, dissous dans l'éther de pétrole (essence G), est élué successivement par l'éther de pétrole, les mélanges éther de pétrole-benzène (19/1), éther de pétrole-benzène (9/1), éther de pétrole-benzène-éther (8/1/1), éther de pétrole-éther-benzène (4/3/3).

Troisième acétylation. — Le résidu sec, dissous dans le benzène, est élué successivement par le benzène, les mélanges benzène-éther (19/1), benzène-éther (9/1), benzène-éther-alcool méthylique (8/1/1).

En résumé, nous avons isolé les dérivés acétylés suivants :

(I) un triacétate, F 155-156° (déc. 110°); $[\alpha]_D^{20°}$ — 12° (C, 1,337, $CHCl_3$);
(II) un diacétate, F 216-217°, $[\alpha]_D^{21°}$ + 53° (C, 1,089, $CHCl_3$);
(III) un diacétate, F 211-213°, $[\alpha]_D^{20°}$ + 25° (C, 1,141, $CHCl_3$);
(IV) un diacétate, F 255-257°, $[\alpha]_D^{22°}$ + 3,5° (C, 0,985, $CHCl_3$).

Le point de fusion des diacétates (II) et (III) mélangés est abaissé à 200°.

La saponification du triacétate (I) et des diacétates (III) et (IV) aboutit à une substance fondant à 245°; celle du diacétate (II) à une substance fondant à 242°.

Le mélange des deux produits de saponification abaisse le point de fusion à 232-236°.

L'acétylation plus vigoureuse des diacétates (III) et (IV) donne le triacétate (I) déjà isolé, alors que le diacétate (II) reste inchangé.

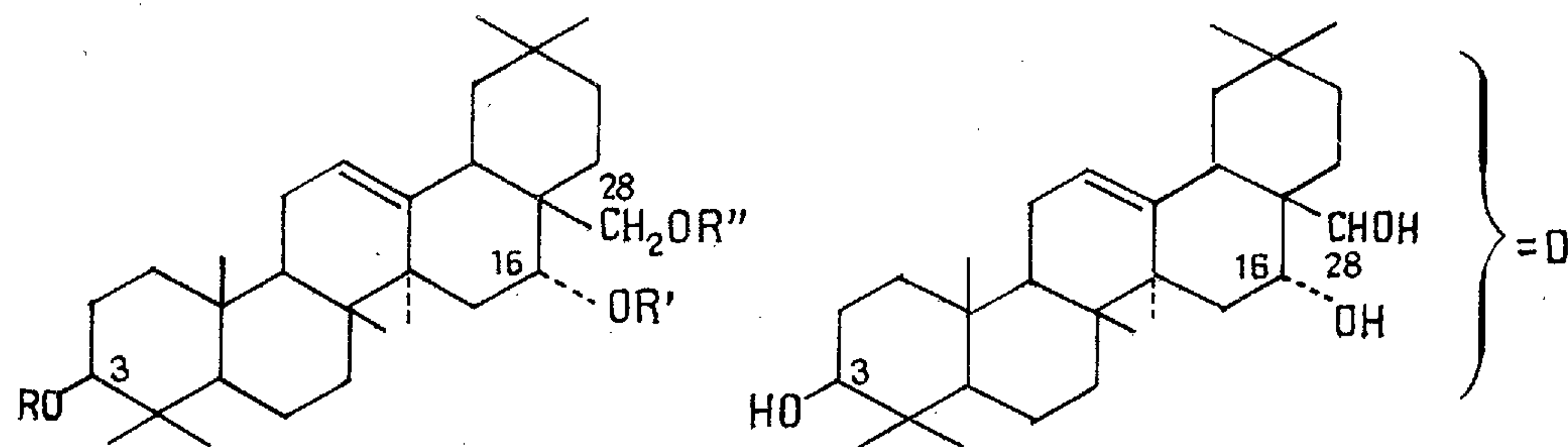
Nous sommes donc en présence de deux génines différentes bien que de formules brutes identiques.

A la lumière de ces données et des constantes physiques plus précises obtenues, nous pouvons constater que, seule parmi les triols triterpéniques déjà décrits, la primulagénine A, isolée par A. Margot et T. Reichstein des racines de *Primula officinalis* et de *P. elatior*, peut être comparée à la génine C. Non seulement ses constantes physiques sont très proches et ses dérivés acétylés les mêmes, mais la saponification d'un des diacétates (F 216-217°) aboutit aussi à la libération d'une deuxième génine, la primulagénine B [correspondant au produit de la saponification de notre diacétate (II)], de même formule brute, à deux atomes d'hydrogène près, de même point de fusion, abaissant celui de la primulagénine A et ne différant que par le pouvoir rotatoire.

Enfin, *J. armillaris* Jacq. appartenant à la famille des Myrsinacées, voisine de celle des Primulacées, des raisons d'ordre biogénétique sont en accord avec nos résultats.

Grâce à l'amabilité du Professeur T. Reichstein, qui nous a fait parvenir un échantillon de primulagénine A et d'un de ses diacétates (F 216-217°), nous avons pu vérifier l'identité de nos substances correspondant avec les siennes, de même que celle du triacétate, obtenu à partir du diacétate de référence, avec le nôtre. Les spectres infrarouges des produits de référence sont en parfait accord avec les nôtres.

La génine C est donc le 3 β, 16 α, 28-trihydroxyoléanène; le triacétate (I), le 3 β, 16 α, 28-triacétoxyoléanène; le diacétate (III), le 3 β (ou 16 α), 28-diacétoxy-16 α (ou 3 β)-hydroxyoléanène ([2]), ([3]); le diacétate (IV), le 3 β, 16 α) diacétoxy-28-hydroxyoléanène ([2]), ([3]); la génine D, le x-oxo-3 β, 16 α, 28-trihydroxyoléanène.



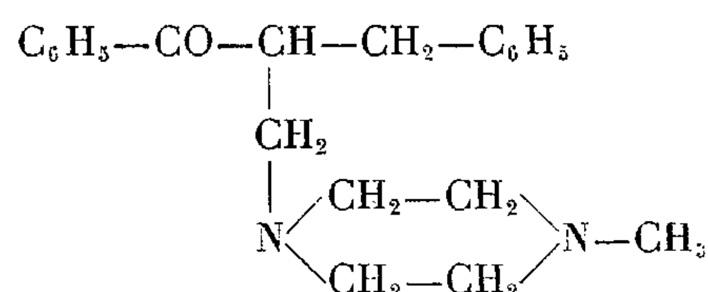
Génine C, R = R′ = R″ = H.
(I) R = R′ = R″ = AC.
(III) R = Ac (ou H); R′ = H (ou Ac); R″ = Ac.
(IV) R = R′ = Ac; R″ = H.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
([1]) M.-R. DE MAHEAS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1799.
([2]) A. MARGOT et T. REICHSTEIN, *Pharm. Acta Helv.*, 17, 1942, p. 113-140.
([3]) O. JEGER, C. NISOLI et L. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 1183-1191.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum national d'Histoire Naturelle, Paris*).

PHARMACOLOGIE. — *Comparaison entre les actions physiologiques de quelques dérivés de l'amino-1 benzoyl-2 benzyl-2 éthane et leurs iodométhylates.* Note de MM. **Albert Lespagnol**, **René Hazard**, Mme **Annick Renier-Cornec**, MM. **Charles Lespagnol** et **Jean-Claude Cazin**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons déjà résumé les actions principales exercées sur des organes à innervation autonome par quatre dérivés de cette série ([1]). Nous avons étudié un nouveau produit (V), le méthylpipérazino-1 benzoyl-2 benzyl-2 éthane



et comparé dans chaque cas (I, II, III, IV et V) l'iodométhylate au chlorhydrate correspondant.

Le chlorhydrate du (V) ci-dessus ne se distingue pas par une activité spéciale des autres produits. Il se montre comme ceux-ci, et à des doses seulement un peu moindres, hypotenseur (pression carotidienne du Chien, du Lapin et du Chat). L'action hypotensive de l'acétylcholine est maintenue en sa présence ou diminuée. L'action hypertensive de l'adrénaline est diminuée (parfois supprimée temporairement).

L'action biphasique de la nicotine est fortement diminuée ou supprimée par des doses de 0,01 g/kg chez le Chien.

Les iodométhylates des cinq produits nous ont donné les résultats suivants :

D'une manière générale ils ont montré une activité physiologique plus grande que les chlorhydrates correspondants, au moins en ce qui concerne l'effet adrénalinotonique et antinicotinique.

Ils abaissent la pression artérielle du Chien et du Lapin pour des doses légèrement inférieures seulement à celles des chlorhydrates. Il faut signaler ici que chez le Chat on peut observer une légère hypertension.

Ils ne combattent pas en général les effets vasculaires normaux de l'acétylcholine. L'iodométhylate du (V) (méthylpipérazino) fait ici exception : il diminue légèrement (aux doses de 0,002 g/kg chez le Chien) l'hypotension acétylcholinique.

Les cinq iodométhylates augmentent chez le Chien les effets hypertenseurs de l'adrénaline à des doses inférieures à celles qu'exigent les chlorhydrates correspondants pour les modifier.

Le passage à l'ammonium quaternaire a, dans cette série — comme on l'a observé pour tant d'autres — un effet puissamment renforçateur de

l'activité antinicotinique de la molécule. En général les iodométhylates étudiés se montrent de deux fois [pour l'iodométhylate du (III), diméthylamino] à cinq fois plus actifs que les chlorhydrates correspondants.

Cette activité antinicotinique est bien démontrée aussi sur la membrane nictitante du Chat. Chez cet animal, l'injection intraveineuse de quelques-uns de ces ammoniums quaternaires supprime l'excitabilité de la fibre pré-ganglionnaire alors que l'excitabilité de la fibre post-ganglionnaire est faiblement diminuée ou maintenue.

Ces résultats confirment ceux de nos expériences précédentes en ce qui concerne les chlorhydrates : ceux-ci exercent sur les organes à innervation autonome des actions sensiblement de même intensité.

Les iodométhylates correspondants se distinguent des chlorhydrates par l'absence en général d'action antiacétylcholinique et par le renforcement puissant de leur effet antinicotinique ganglioplégique.

(1) AL. LESPAGNOL, R. HAZARD, Mme A. RENIER-CORNEC, CH. LESPAGNOL et J.-C. CAZIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1591. Nous prions le lecteur de rectifier l'erreur que nous avons commise dans la numérotation des produits et de lire pour I, II, III et IV respectivement R = diéthylamino, morpholino, diméthylamino et pipéridyl.

ÉCONOMIE RURALE. — *Conservation du sperme de taureau dans l'azote liquide.* Note de M. **Raymond Jondet**, présentée par M. Clément Bressou.

Le sperme de taureau conservé à basse température (— 196°) dans l'azote liquide garde un pouvoir fécondant approchant celui du sperme qui est conservé dans les conditions habituelles de la pratique de l'insémination artificielle (+ 4°).

La constatation faite par Jean Rostand de la survie des spermatozoïdes de grenouille dans un milieu glycériné soumis à des températures inférieures à 0° pendant plusieurs semaines a été le point de départ des méthodes de congélation dans les techniques d'insémination artificielle (Polge et coll.; Pickett et coll.). Poursuivant des recherches dans cette voie, nous avons fait des essais de conservation du sperme à de très basses températures en utilisant l'azote liquide, qui nous a permis d'atteindre — 196° dans les conditions de la pratique courante.

Dilution. Congélation. Conservation du sperme. — L'étude a porté sur huit éjaculats obtenus, chacun, à partir de huit taureaux de race normande.

Le dilueur utilisé a été le dilueur ordinaire à base de jaune d'œuf, de citrate de soude, de fructose et de glycérol; il était préparé en deux parties, la seconde partie contenant seule le glycérol.

Le sperme est prédilué (à un taux égal à la moitié du taux final) avec la première partie du dilueur. Après un séjour de 4 h dans l'armoire à + 4°, la deuxième partie du dilueur, maintenue à la même température, est alors ajoutée, en cinq fractions successives, à intervalles de 15 mn, précaution nécessaire pour obtenir une équilibration satisfaisante de la masse de semence à conserver.

Après dilution, la semence est répartie en paillettes d'acétate de cellulose et congelée dans un bain d'alcool éthylique progressivement refroidi (au moyen de la glace carbonique), au rythme de 1° par minute de + 4° à — 10°, et de 4° par minute de — 10° à — 79°. Les paillettes sont ensuite transférées directement dans le récipient à azote liquide (— 196°).

Tableau I.

Pourcentage des spermatozoïdes vivants.

Taureau n°	Après prédilution.	Après adjonction de glycérol.	Après dégel.
40	70	70	65
43	70	70	55
44	75	75	65
50	80	70	50
52	70	65	60
54	65	60	50
55	70	65	50
56	75	70	65

Au cours de ces diverses opérations, les vérifications de contrôle de l'état de survie des spermatozoïdes ont donné les résultats ci-dessus.

Insémination. — La durée de conservation du sperme ainsi traité a varié de une semaine à un mois et demi.

Les paillettes sont extraites de l'azote liquide pour être placées, au fur et à mesure des besoins, dans des bouteilles isolantes portatives garnies de glace carbonique sèche, c'est-à-dire sans alcool.

La semence n'a été utilisée que pour des inséminations premières, le dégel étant réalisé à la ferme, au moment de l'insémination, par immersion dans de l'eau à + 4°.

La méthode d'insémination utilisée est le procédé courant : gaine-paillette.

TABLEAU II.

Nombre d'inséminations effectuées et pourcentage de fécondation (semence traitée à — 196°).

Taureau n°	Nombre de vaches inséminées.	N. R.	Fécondation à 60-90 jours (%).
40	6	5	82
43	119	77	64
44	159	100	62
50	170	57	33
52	90	48	53
54	89	38	42
55	75	40	53
56	74	52	70
TOTAUX	782	417	53

N. R. : Non retour des chaleurs.

Résultats. — 782 vaches, au total, ont été inséminées et les résultats de fécondation obtenus figurent au tableau II. On remarquera que l'éjaculat n° 40 n'a servi que pour 6 vaches seulement, alors qu'en fait 46 doses

TABLEAU III.

Nombre d'inséminations effectuées et pourcentage de fécondation avec une semence conservée à + 4°.

Taureau n°	Nombre total de vaches inséminées.	N. R.	Fécondation à 60-90 jours (%).
40	6 157	3 599	58
43	9 336	6 153	65
44	8 947	5 908	66
50	208	92	44
52	4 955	2 936	59
54	1 080	490	45
55	170	109	64
56	1 305	801	61
TOTAUX	32 158	20 088	62

avaient pu être préparées; la décision d'éliminer 40 doses a été prise à la suite d'un accident technique.

Le tableau III indique les pourcentages de fécondation des huit taureaux, calculés sur une période de plusieurs mois, dans les conditions routinières de travail des Centres (semence conservée à + 4°).

Les taureaux nos 50 et 54 s'y distinguent par une fécondation médiocre, inférieure à 50 %, qu'on retrouve d'ailleurs au tableau II.

L'élimination délibérée de ces deux taureaux aurait permis d'obtenir, en ne retenant que les six autres, une moyenne de fécondation par semence congelée atteignant 61,5 % à la première intervention.

(1) B. W. Pickett, R. A. Jones et W. A. Cowan, *J. Dairy Sc.*, 43, 1960, p. 281.
(2) C. Polge, A. U. Smith et A. S. Parkes, *Nature*, 164, 1949, p. 666.
(3) C. Polge, *Nature*, 169, 1952, p. 626.
(4) J. Rostand, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1524.

(Laboratoires des Centres d'Insémination artificielle de Rennes, Ille-et-Vilaine et de Plounevezel, Finistère.)

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Maurice de Broglie* présente la liste suivante :

En première ligne..........	M. **Pierre Lépine**.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...	MM. **Georges Bouligand**. **Georges-Albert Boutry**. **Alfred Fessard**. **Henri Moureu**. **Jean Verne**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1961.)

Note présentée le même jour, de MM. *André Lecerf* et *Antoine Hardy*, Préparation et structure d'un spinelle du titane trivalent :

Page 133, après *Faculté des Sciences de Rennes*, ajouter *Laboratoire de Chimie minérale A*.

Note présentée le même jour, de M. *Jacques Ingrand*, Étude par autoradiographie de la fixation du chrome 51 chez la Souris *in vivo* :

Page 218, 23e ligne, *au lieu de* 30 mC/g, *lire* 30 mC/mg.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1960.

Collection des actualités biologiques. *Histochimie et Cytochimie animales. Principes et méthodes*, par L. LISON. Troisième édition. Vol. II. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 21 cm.

Cours de Céramique industrielle. *Céramique générale. Notions de physico-chimie*, par C. A. JOUENNE. Tomes I et II. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 2 vol. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport C. E. A. nº 1443 : *Contribution à l'étude théorique et expérimentale de l'effet électron-voltaïque dans les jonctions N. P.*, par NGUYEN-VAN-DONG. Rapport C. E. A. nº 1547 : *Étude neutronique d'une pile à neutrons thermiques au plutonium : « Proserpine ». Corrélations entre neutrons dans une réaction en chaîne*, par JEAN TACHON. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1960; 2 fasc. 27 cm.

Congrès géologique international. Commission de Stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Vol. I : *Europe*, sous la direction de PIERRE PRUVOST. Fasc. 1 *a* : *Groenland*, par J. C. TROELSEN. Fasc. 2 *a* : *Norvège*, par T. STRAND, L. STÖRMER; 2 *b* : *Finlande*, par A. SIMONEN. Fasc. 3 *a* : *Angleterre, Pays de Galles, Écosse*, sous la direction de W. F. WHITTARD, S. SIMPSON; II : *Pré-Cambrien*, sous la direction de J. G. C. ANDERSON; IV : *Ordovicien*, sous la direction de W. F. WHITTARD; VI : *Dévonien*, sous la direction de S. SIMPSON; VIII : *Carbonifère supérieur*, sous la direction de F. M. TROTTER. Fasc. 4 *a* : *France, Belgique, Pays-Bas, Luxembourg*; I : *Antécambrien paléozoïque inférieur*, sous la direction de G. WATERLOT; 1 *b* : *Islande*, par T. TRYGGVASON; 1 *c* : *Iles Faeröe*, par JÓANNES RASMUSSEN; 1 *d* : *Svalbard*, par H. MAJOR, W. B. HARLAND, T. STRAND; 3 *b* : *Irlande*, par W. D. GILL; 2 *d* : *Danemark*, par TH. SORGENFREI. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956-1957; 10 vol. 21 cm.

Id. *Europe*. Fasc. V: *Allemagne*. Fasc. 5 *d*, 2 : *Keuper*. Cartes, 1 pochette 21 cm.

Id. *Asie*. Vol. III, sous la direction de LOUIS DUBERTRET. Fasc. 2 *a* : *Corée*, sous la direction de IWAO TATEIWA; 3 *a* : *Japon*, sous la direction de KATSU KANEKO; 3 *b* : *Ryu-Kyu*, par S. HANZAWA; 6 *a* : *Indochine*, par E. SAURIN; 10 *a* : *Iraq*; 2 *b* : *Mandchourie*, sous la direction de UEMURA KIMIO; 6 *b* : *Malaisie*, par J. B. ALEXANDER 6 *c* : *Thaïlande*, par V. SETHAPUT; 6 *d* : *Birmanie*, par T. H. HOLLAND, N. S. KRISHNAN

et K. Jacob; 9 *c* : *Turquie*, par H. N. Pamir et Mme J. E. Chaput; 10 *c*, 2 : *Israël* sous la direction de Y. K. Bentor et Illustrations; 9 *d* : *Cyprus*, par F. T. Ingham. IV : *Taiwan* (*Formose*), par Biq Chingchang, L. S. Chang, P. Y. Chen, C. S. Ho, T. L. Hsu, W. P. Keng, T. H. Lee, C. W. Pan, L. P. Tan, S. F. Tsan et Y. T. Yang. V : *Philippines*, par Juan S. Teves. VII : *Malayan Archipelago Indonesia*, par P. Marks; *British Borneo*, sous la direction de F. W. Roe; *Malaya*, par J. B. Alexander. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956; 12 vol. et 1 pochette, 21 cm.

Id. Vol. IV : *Afrique*, sous la direction de Raymond Furon. Fasc. 1 *a* : *Maroc*, sous la direction de G. Choubert et Anne Faure-Muret; 4 *a* : *Libye*; 7 *a* : *Congo belge*, par L. Cahen et J. Lepersonne; 7 *b* : *Angola*, par F. Mouta; 10 *b* : *Union sud-africaine*, *Sud-Ouest africain*, *Bechuanaland*, *Swaziland*, *Basutoland*, sous la direction de F. C. Truter. Fasc. 2 : *Sahara*, *Afrique occidentale française et portugaise*, par H. Faure, Raymond Furon, Maurice Lelubre, Théodore Monod, J. M. Pires Soares, J. Sougy et F. Tessier. Fasc. 3 : *Afrique occidentale anglaise*, *Sierra Leone et Gambie*, par J. D. Pollett; *Gold Coast*, par D. A. Bates; *Nigeria et Cameroun*, par le Service géologique du Nigéria. Fasc. 5 : *British Somaliland*, par John A. Hunt; *Somalie française*, par M. Dreyfuss; *Somalia italiana*, par G. Dainelli et G. Tavani; *Éthiopie*, *Érythrée*, par G. Dainelli. Fasc. 6 : *Afrique équatoriale française*, *Cameroun français*, *Guinée espagnole et San Tomé*, par Raymond Furon et M. Nicklès. Fasc. 8 : *a*. *Kenya*, par W. Pulfrey; *b* : *Uganda*, par J. W. Pallister. Fasc. 9 : *Fédération Nyassaland*, par W. G. C. Cooper et F. Dixey; *Rhodésie du Nord*, par R. T. Brandt, H. B. Maufe, K. A. Phillips et W. H. Reene; *Rhodésie du Sud*, par G. Bond, H. B. Maufe et R. Tyndale-Biscoe. Fasc. 11 : *Madagascar* (*supplément*), par Henri Besairie et Maurice Collignon. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956; 12 vol. 21 cm.

Id. Vol. V : *Amérique latine*, sous la direction de Robert Hoffstetter. Fasc. 2 *a* : *Amérique centrale*, avec 8 *cartes*; 5 *a* : *Ecuador*, par Robert Hoffstetter; 2 *b* : *Antilles* (sauf Cuba et Antilles vénézuéliennes), par J. P. Beckmann, J. Butterlin, D. J. Cederstrom, R. A. Christman, J. L. Chubb, Robert Hoffstetter, H. G. Kugler, P. H. A. Martin-Kaye, J. C. Maxwell, R. C. Mitchell, R. Ramirez, H. R. Versey, J. D. Weaver, J. H. Westermann et V. A. Zans; 5 *b* : *Peru*, par R. Rivera; 2 *c* : *Cuba et îles adjacentes* (avec une carte), par Pedro J. Bermudez et Robert Hoffstetter. Fasc. 3 : *Venezuela*, sous la présidence de A. Schwarck Anglade. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956; 6 vol. et 1 pochette, 21 cm.

Id. Vol. VI : *Océanie*, sous la direction de Jacques Avias. Fasc. 5 : *Australie*, sous la direction de N. H. Fisher et L. C. Noakes; 5 *d* : *Tasmania*, par E. M. Smith. Travail supervisé par Maxwell R. Banks. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956; 1 vol. 21 cm.

Annuaire pour l'an 1961, publié par le Bureau des longitudes, avec un *Supplément pour l'an* 1962. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 19 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 FÉVRIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu le 1er février 1961, de M. **Émile Henriot**, Correspondant pour la section de Physique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances, par M. **Gustave Ribaud.**

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 25 janvier 1960 et enregistré sous le n° 14.044, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la section de Médecine et Chirurgie.

L'Académie est informée

— de la réunion du XXXIIIe **Congrès international de Chimie industrielle**, qui aura lieu à Toulouse et Bordeaux, du 28 septembre au 8 octobre 1961;

— du Xe **Congrès international d'histoire des sciences** qui se tiendra à la « Cornell University », Ithaca, New York, du 26 au 31 août 1962, et à l' « American philosophical Society », Philadelphie, Pennsylvanie, du 31 août au 2 septembre 1962.

M. **René Cohen** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

M. **Edgar L. Piret**, Conseiller aux Affaires scientifiques à l'Ambassade des États-Unis, adresse la liste des boursiers pour 1961 de la **National Science Foundation** de Washington.

M. **Henri Hermann** adresse en hommage à l'Académie un ouvrage de M. Guy Lazorthes intitulé : *Vascularisation et circulation cérébrales*, dont il a écrit la *Préface*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° United States Atomic energy commission. 1960 *Nuclear data tables*. Part 3. *Nuclear reaction graphs*, par J. B. Marion.

2° Académie tchécoslovaque d'Agriculture. *Vědecké práce výzkumného ústavu veterinárniho ČSAZV v Brně*. I.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Académicien libre, en remplacement de M. *Maurice de Broglie*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
Nombre de votants	65	65	64
	Nombre de suffrages.		
M. Pierre Lépine	23	32	39
M. Henri Moureu	17	18	16
M. Alfred Fessard	10	9	7
M. Jean Verne	8	4	2
M. Georges Bouligand	5		
M. Georges-Albert Boutry	2	1	
Bulletin blanc		1	

M. **Pierre Lépine**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1961, ouvert en la séance du 30 janvier, est clos en celle du 6 février.

51 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Carrière, Prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en* 1940-1945. — MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Pierson-Perrin.* — MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

III. Astronomie : *Prix Jules-César Janssen, Ancel.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Julia, G. Fayet, P. Montel, A. Danjon, A. Couder, P. Tardi, J. Coulomb, N....

IV. Géographie : *Prix Gay, Tchihatchef.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, J. Coulomb.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, D. Cot, G. Darrieus, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart.

VI. Physique : *Prix L. La Caze, Henri de Parville, Pierre Lafitte, fondation Fernand Holweck.* — MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, C. Gutton, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Lecomte, J. Laval.

VII. Chimie : *Prix Montyon des Arts insalubres, Jecker, fondation Cahours, prix Paul Marguerite de la Charlonie, médaille Berthelot, prix Houzeau, Schützenberger.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier.

VIII. Géologie : *Prix Fontannes, fondation Paul Fallot.* — MM. Ch. Jacob, F. Grandjean, R. Courrier, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, J. Wyart, N....

IX. Botanique : *Prix Montagne, Foulon, Auguste Chevalier.* — MM. G. Bertrand, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, L. Plantefol, R. Gautheret.

X. Zoologie : *Prix Cuvier, Savigny, Pouchard.* — MM. P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy, Em. Fauré-Fremiet.

XI. Économie rurale : *Prix Foulon.* — MM. G. Bertrand, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine.

XII. Anthropologie : *Prix André-C. Bonnet.* — MM. P. Portier, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, P. Pruvost, J. Piveteau, Em. Fauré-Fremiet.

XIII. Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Barbier, Bréant, Jean Toy.* — MM. P. Portier, Ed. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, Chr. Champy, F. de Gaudart d'Allaines, N..., N....

XIV. CANCER ET TUBERCULOSE : *Prix Roberge, Bariot-Faynot, fondation Roy-Vaucouloux, prix Eugène et Amélie Dupuis.* — MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, A. Lacassagne, G. Guillain, Chr. Champy, F. Perrin, F. de Gaudart d'Allaines.

XV. PHYSIOLOGIE : *Prix Montyon, Philipeaux.* — MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain, R. Fabre.

XVI. APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE : *Prix Henry Giffard, Alexandre Darracq.* — MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, G. Ribaud, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté.

XVII. STATISTIQUE : *Prix Montyon.* — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

XVIII. HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES : *Prix Binoux.* — MM. M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, L. Fage, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier.

XIX. OUVRAGES DE SCIENCES : *Prix Henri de Parville.* — MM. L. Hackspill, A. Denjoy; L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. G. Ribaud; L. Fage; J. Duclaux.

XX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. L. Hackspill, A. Denjoy; L. de Broglie, R. Courrier.

XXI. *Prix Gegner, Henri Becquerel, Thorlet, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, d'Aumale, Hirn, Berthault, fonds des Laboratoires, Doistau-Émile Blutet, fondation Richard, fonds des Bourses, fonds d'Assistance.* — MM. L. Hackspill, A. Denjoy; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

XXII. *Prix Petit d'Ormoy* (SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES). — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, G. Ribaud, R. Garnier.

XXIII. *Prix Jean Reynaud* (SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES). — MM. L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, M. Fréchet, A. Léauté, J. Lecomte.

XXIV. *Prix Charles Dupin.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Garnier, M. Fréchet.

XXV. *Prix fondé par l'État* (GRAND PRIX DES SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES). — Le Secrétaire perpétuel et les Membres de la Division des sciences chimiques et naturelles; les Membres libres, non résidants et industriels considérés comme appartenant à cette Division : MM. Ed. Sergent, J. Duclaux, G. Ramon, L. Hackspill, P. Bouin, A. Portevin, J. Tréfouël, A. Lacassagne, E. Guyénot, R. Perrin, A. Vandel, G. Delépine, L. Moret.

XXVI. *Prix Houllevigue* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. G. Bertrand, M. Delépine, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé, R. Gautheret.

XXVII. *Prix Général Muteau, Paul Gallet* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. G. Bertrand, M. Delépine, Ch. Jacob, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier.

XXVIII. *Prix Ernest Dechelle* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. G. Bertrand, M. Delépine, Ch. Jacob, A. Portevin, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim.

XXIX. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé.* — MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Chr. Champy, R. Fabre.

XXX. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier; A. de Gramont, G. Ribaud; G. Bertrand; P. Portier, L. Binet.

XXXI. *Fondation Charles-Léopold Mayer.* — MM. R. Courrier; M. Delépine, G. Champetier; R. Souèges, R. Heim; P.-P. Grassé, Em. Fauré-Fremiet; R. Fabre, M. Fontaine; L. Binet, Fr. de Gaudart d'Allaines; J. Duclaux, L. Hackspill.

XXXII. *Fondation Jaffé.* — MM. L. Hackspill, A. Denjoy; L. de Broglie, R. Courrier et sept Membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Evaluation du pouvoir gonadotrope de l'hypophyse des Poissons Téléostéens, et en particulier du* Salmo salar *L. à diverses étapes de son développement et de ses migrations.* Note de

M. **Maurice Fontaine** et Mme **Michèle Chauvel.**

L'hypothèse selon laquelle le test « libération des spermatozoïdes de la Grenouille » n'est guère sensible aux substances gonadotropes hypophysaires des Téléostéens, contrairement à ce qui est observé pour lesdites substances des Chondrostéens et Holostéens, phylogénétiquement plus proches des Batraciens, ne peut être maintenue. Variations du pouvoir gonadotrope (type LH) évaluées par ce test, de l'hypophyse du Saumon (*Salmo salar* L.), selon l'état de maturation génitale.

Le dosage du pouvoir gonadotrope chez les Poissons présente certaines difficultés en raison d'une part de quelques faits en faveur d'une certaine spécificité zoologique (en particulier insensibilité totale ou partielle des récepteurs mammaliens) et, d'autre part, de l'imprécision des réponses des récepteurs Téléostéens jusqu'ici mis en œuvre. Certains auteurs ont mis en évidence une action qualitative très nette des gonadotropes d'hypophyses de Poissons sur la libération de spermatozoïdes ou l'ovulation des Batraciens ([1]), ([2]), mais la validité de ces récepteurs pour les diverses classes et ordres de cette superclasse a été mise en doute du fait que, jusqu'à présent, des résultats très nets n'avaient été obtenus qu'avec des représentants de Chondrostéens et d'Holostéens, à l'exclusion des Téléostéens. L'hypothèse avait été alors formulée que ceci était attribuable au fait que les premiers cités étaient phylogénétiquement plus proches des Amphibiens que les seconds ([3]), ([4]). Cependant, une vaste enquête concernant le pouvoir gonadotrope des hypophyses de Téléostéens — dont les résultats détaillés seront donnés dans un Mémoire ultérieur — nous incite à penser que la Grenouille mâle — sous certaines conditions expérimentales — peut constituer un récepteur valable pour l'évaluation quantitative de la LH mammalienne ou des substances d'activité comparable — et probablement de structure chimique voisine — présentes dans l'hypophyse des Poissons en général.

Nous avons en effet obtenu des réponses nettes (libération de spermatozoïdes) avec des espèces de Téléostéens variées, soit d'eau douce (*Cyprinus carpio*), soit d'eau de mer (Congre femelle *Conger conger* proche de la maturité sexuelle), soit de migrateurs potamotoques et thalasso-

toques (*Salmo salar* et *Anguilla vulgaris*), les réponses positives exigeant des quantités très variables d'hypophyse selon l'espèce et aussi selon l'état de maturation des gonades dans une espèce donnée. Mais avec la Carpe, par exemple, les poids actifs d'hypophyse sont tout à fait du même ordre que ceux d'hypophyse d'Esturgeon utilisés avec succès par Stroganov et Alpatov ([2]).

Nous poursuivons donc cette étude en utilisant la technique sommairement décrite ci-dessous et citons ici les résultats obtenus sur le Saumon.

Les grenouilles utilisées sont des *Rana esculenta* provenant de Vendée, de poids compris entre 14 et 15 g, et gardées au moins une semaine avant toute expérimentation à la température de 10°. Elles sont, la veille de l'expérience, transportées dans une pièce à 20°, puis reçoivent, dans un sac lymphatique, une injection de 0,5 ml de solution de ClNa à 6 ‰ contenant soit l'hormone étalon, soit l'extrait hypophysaire. La lecture est faite d'abord 2 h après l'injection et, en cas de réponse négative, elle est renouvelée dans les heures qui suivent.

Le pourcentage des réponses positives pour une dose donnée est déterminé sur 10 individus. Les probits calculés à partir de ces pourcentages étant portés en ordonnées et les logarithmes des doses en abscisses, on obtient une droite qui permet de déterminer la dose liminaire entraînant un pourcentage de 50 % de réponse, qui est considérée comme la dose active (LD_{50}). La sensibilité des grenouilles utilisées à un lot de gonadotropine Armour standard, lot n° 227-80, était établie, ce qui nous a permis de rapporter l'activité LH des hypophyses de Poissons à un standard, les pentes des deux droites n'étant pas significativement différentes. Nous savons que cette manière de faire n'est pas pleinement satisfaisante, car il est probable que la LH mammalienne des Mammifères est différente de celle des Poissons, mais nous pensons qu'elle est préférable à l'absence de toute référence, comme ce fut le cas dans la plupart des expériences jusqu'ici effectuées sur les Poissons.

Un inconvénient de cette méthode de dosage pourrait résulter du fait, maintes fois signalé, que certaines grenouilles sont extrêmement sensibles à l'adrénaline. Toutefois, cette sensibilité apparaît très variable selon les populations. Certains auteurs ont obtenu des réponses pour 1 μg d'adrénaline, d'autres aucune réponse pour des doses aussi élevées que 1 mg. Les grenouilles utilisées dans ces expériences donnaient 50 % de réponses positives pour 100 μg. Leur faible sensibilité à cette hormone rend tout à fait improbable son intervention dans les dosages biologiques relatés. De plus, certains dosages ont porté sur des hypophyses conservées plusieurs semaines dans l'acétone et nous ont donné des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus à partir d'hypophyses fraîches de même origine. Or, nous avons constaté que l'activité de la surrénale fraîche disparaît après conservation dans les mêmes conditions que les hypophyses précitées. Aussi pensons-nous que l'adrénaline n'a pu altérer la signification de nos dosages.

Les extraits hypophysaires étaient préparés soit à partir d'hypophyses plongées dès leur prélèvement dans l'acétone froide, soit à partir d'hypophyses expédiées au laboratoire dans la neige carbonique et lyophilisées dès leur arrivée ou bien extraites par une solution physiologique selon le procédé indiqué ci-dessous, cet extrait étant lui-même lyophilisé dans le cas où le dosage ne pouvait être aussitôt entrepris.

Les extraits hypophysaires étaient réalisés ainsi. Des broyats d'hypophyse étaient mis en suspension dans un volume convenable de solution à 6 ‰ de ClNa. Le mélange était congelé et décongelé à plusieurs reprises consécutives et était laissé à macérer quelques heures au froid. Après centrifugation, la solution était conservée au frigidaire jusqu'à la fin de l'expérience. Nous n'avons noté jusqu'ici aucune perte d'activité dans le cours d'une semaine. Les grenouilles que nous avons utilisées pour l'étude suivante révélaient des sensibilités variant de L. D. 1,25 à 1,50 μg standard Armour selon les lots.

Voici, sommairement résumés, les résultats acquis sur le *Salmo salar* du bassin de l'Adour. Définissons d'abord les divers stades étudiés :

a. les *saumons dits de montée* capturés au début de leur migration anadrome dans les Gaves réunis, au printemps, à une trentaine de kilomètres de l'estuaire (pêcherie de Peyrhorade et pêcheries voisines). La maturation des organes génitaux n'est pas encore notable;

b. les *saumons de fraye* capturés sur les frayères mêmes, à Oloron-Sainte-Marie, dans le gave d'Oloron, fin décembre, alors qu'ils se reproduisent;

c. à cette même époque et au même lieu, on peut capturer un grand nombre de jeunes saumons *parrs* mâles mûrs qui participent avec les saumons adultes à la fécondation des œufs. Ce sont là de jeunes saumons d'un ou deux ans qui ne sont pas encore allés en mer, mais dont le pouvoir fécondant a été bien démontré;

d. des saumons adultes ayant frayé, puis ayant reconstitué une livrée argentée, sont capturés en mars, lors de leur migration catadrome. Ils sont dits « Mended ».

Les hypophyses de saumons de montée et de Mended n'ont qu'un très faible pouvoir gonadotrope (type LH), car nous n'avons pu le mettre en évidence. 1 mg correspond certainement à moins de 0,1 μg du standard (pas de réponse sur 10 grenouilles).

Les hypophyses de saumons frayant montrent un net pouvoir gonadotrope, mais qui ne peut être mis en évidence qu'avec des doses assez élevées d'hypophyse, 1 mg d'hypophyse mâle correspondant à 0,27 μg de standard Armour, 1 mg d'hypophyse femelle à 0,18 μg.

Les hypophyses de *parrs* mâles fluents présentent une activité comparable, 1 mg d'hypophyse correspondant à 0,25 μg. La séparation, approchée, d'hypophyses de Saumon frayant en deux fractions, d'une part la pro- et la mésoadénohypophyse, d'autre part la méta-adénohypophyse et la neurohypophyse, selon la terminologie adoptée par Pickford [4], nous a donné des extraits actifs pour la première fraction, complètement inactifs pour la seconde.

Conclusion. — Le pouvoir gonadotrope de l'hypophyse de Saumon capturé au moment même de la fraye est manifeste, mais relativement faible (de l'ordre de 20 à 30 fois plus faible que celui de l'hypophyse de Carpe dans un état proche de la maturité génitale). Soulignons qu'il est à peu près le même chez les parrs et les grands saumons en dépit de conditions nutritionnelles très différentes (les parrs s'alimentent, alors que les saumons jeûnent depuis plusieurs mois, ne subsistant que par autophagie).

Ce pouvoir gonadotrope est beaucoup plus faible avant le développement des gonades, chez les individus capturés au début de la migration reproductrice, et diminue rapidement après la fraye, puisque nous ne le retrouvons plus dans l'hypophyse du Mended, constatation en accord avec celles faites sur d'autres espèces par Gerbilsky (1940) [5].

Nos observations montrant enfin que la majeure partie, sinon la totalité du pouvoir gonadotrope réside dans la pro- et la mésoadénohypophyse

confirment et étendent les résultats de Kazanskii et Persov (6) sur la Carpe (1948) et de Baranikova (7) sur l'Esturgeon *Acipenser stellatus* (1949), résultats obtenus sur un récepteur Téléostéen, *Misgurnus fossilis* femelle.

(1) I. A. Wills, G. M. Riley et E. M. Stubbs, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 30, 1933, p. 784-786.
(2) N. S. Stroganov et V. V. Alpatov, *Rybnoe Khoziaistvo*, 27, 1951, p. 56-60.
(3) C. W. Creaser et A. Gorbman, *Quart. Rev. Biol.*, 14, 1936, p. 311-331.
(4) G. E. Pickford, *The physiology of the pituitary gland of fishes*, New York Zoological Society, 1957.
(5) N. L. Gerbilsky, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 28, 1940, p. 571-573.
(6) B. N. Kazanskii et G. M. Persov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 61, 1948, p. 169-172.
(7) I. A. Barannikova, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 69, 1949, p. 117-120.

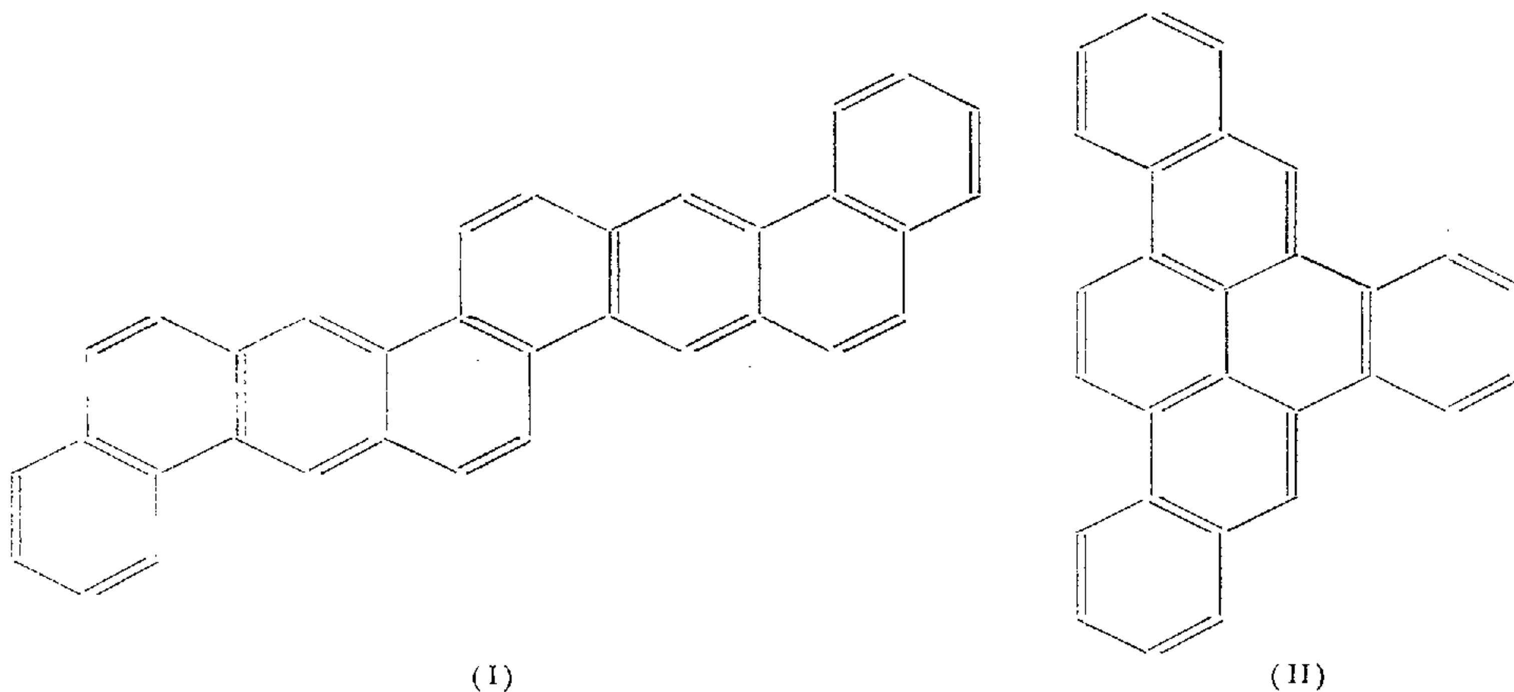
(*Laboratoires de Physiologie du Muséum National d'Histoire naturelle et de l'Institut Océanographique.*)

CANCÉROLOGIE. — *Sur le pouvoir cancérogène de quelques hydrocarbures condensés renfermant plus de six cycles benzéniques.* Note de MM. **Antoine Lacassagne, Nguyen P. Buu-Hoï, François Zajdela** et Mme **Denise Lavit-Lamy.**

Le pouvoir cancérogène de trois hydrocarbures aromatiques condensés, dont deux à sept cycles (le 1.2 : 4.5 : 8.9-tribenzopyrène et le coronène) et un octacyclique (le pyranthrène), a été recherché chez la Souris par la méthode des injections sous-cutanées. Seul le premier d'entre eux a été reconnu fortement sarcomogène.

Jusqu'à ces dernières années, le pouvoir cancérogène d'hydrocarbures condensés renfermant plus de six cycles benzéniques accolés n'avait été déterminé que très rarement. De quelques résultats négatifs, en particulier avec le 2.3 : 8.9-di-(1'.2'-naphto) chrysène (I), on avait déduit que la présence d'un nombre trop élevé de cycles, dans la molécule des hydrocarbures, est défavorable à l'existence d'une forte activité cancérogène. De fait, on ne connaissait jusqu'à présent aucun hydrocarbure actif qui eût plus de six cycles.

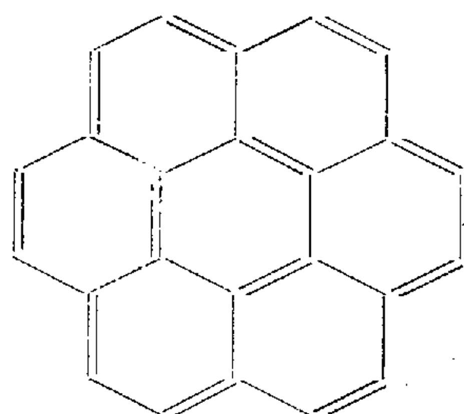
Nos recherches récentes ([1]) ayant montré que plusieurs hydrocarbures hexacycliques sont extrêmement sarcomogènes (cas du 3.4 : 8.9- et du 3.4 : 9.10-dibenzopyrènes), nous avons été conduits à reéxaminer la question, et à étudier les propriétés de quelques hydrocarbures condensés, possédant un nombre de cycles encore supérieur : le 1.2 : 4.5 : 8.9-tribenzopyrène (II) et le coronène (III) qui sont heptacycliques, et le pyranthrène (IV) octacyclique.



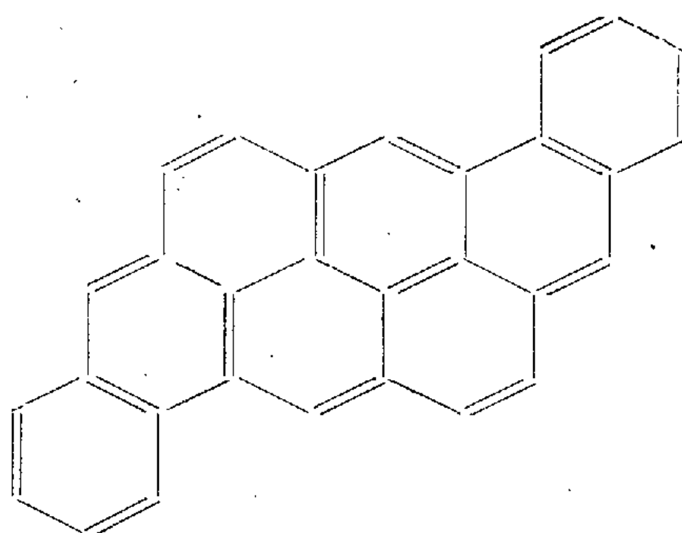
(I) (II)

Préparation. — Nous avons obtenu le *coronène* presque incolore (F 438°), en soumettant le produit commercial jaune à l'action de la diméthylformiamide, en présence de l'*o*-dichlorobenzène. Cette opération permet

d'éliminer les impuretés par formylation; le coronène ne réagit pas dans cette opération [2], et peut être ensuite récupéré à l'état de grande pureté.



(III)



(IV)

Le *pyranthrène* a été synthétisé en réduisant la pyranthrone par la poudre de zinc, selon la méthode de Clar [3], et ensuite purifié par sublimation sous haut vide. Quant au 1.2:4.5:8.9-*tribenzopyrène*, il a été obtenu en condensant le benzène avec le picène, en présence de chlorure d'aluminium, selon la méthode de Zinke et ses collaborateurs [4]. Une autre synthèse de cet hydrocarbure, décrite par Clar [5], consiste à pyrolyser le 9.10-dibenzyl-1.2.3.4.5.6.7.8-anthracène, en présence de poudre de cuivre à 400°. Mais nous avons constaté que le produit ainsi obtenu, qui fond à 297°, n'est pas le 1.2:4.5:8.9-tribenzopyrène, mais un de ses produits hydrogénés, à partir duquel on peut préparer, par sublimation répétée en présence de poudre de cuivre, l'hydrocarbure (II); celui-ci fond à 336° et donne, avec l'acide sulfurique, une halochromie vert foncé caractéristique, virant lentement au rouge violacé.

Essais biologiques. — L'activité sarcomogène a été recherchée chez des souris des deux sexes, de 6 à 7 mois d'âge, appartenant à notre lignée XVII nc/Z. Dans les trois cas, les animaux ont reçu, par trois fois sous la peau du flanc, à un mois d'intervalle, une injection de 0,2 ml d'huile d'olive neutralisée et stérilisée, contenant 0,6 mg de la substance.

Le tableau suivant résume les résultats de l'expérience.

Substance injectée.	Nombre d'animaux.		Survies maximales.	Nombre de sarcomes.	Latences (jours).
Tribenzopyrène.......	27	19 ♀	300 jours	6	180-180-209 210-230-242
		8 ♂	Deux survivants 460	3	228-244-330
Coronène...........	30	15 ♀	542 jours	0	–
		15 ♂	562 »	0	–
Pyranthrène..........	40	16 ♀	638 »	0	–
		24 ♂	Cinq survivants 460	0	–

On voit que le 1.2:4.5:8.9-*tribenzopyrène* est doué d'une activité sarcomogène importante, malgré sa faible solubilité et les dimensions de

sa molécule; en outre, celle-ci ne possède qu'une seule région mésophénanthrénique K, alors que certains auteurs avaient attribué la grande activité du 3.4-benzopyrène et du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène à la présence de deux de ces régions dans leur molécule. Les sarcomes obtenus sont du type habituel. Ils ont été constatés dans un pourcentage de 43 %, avec une latence moyenne de 227 jours; l'index sarcomogène est égal à 40. Le produit provoque de fortes réactions inflammatoires locales, avec fistulisation. Chez les animaux n'ayant pas produit de tumeur, on peut retrouver de la substance au lieu d'injection, même au-delà d'une année.

Le *coronène* s'est montré inactif au point de vue oncogène. Il est intéressant de rappeler qu'il est abondamment présent dans les goudrons de la fumée de tabac et dans la suie provenant de la pollution atmosphérique; il ne semble donc pas y participer à une action cancérogène. Le produit reste en place plus d'un an, provoquant une réaction fibreuse avec, souvent, des encapsulations de dépôt huileux.

Le *pyranthrène* est, lui aussi, inactif. Il n'est que très faiblement résorbé, et provoque une forte réaction fibreuse, souvent suivie de fistulisation.

Les observations précédentes montrent que des hydrocarbures, même très fortement condensés, peuvent être cancérogènes, pourvu que leur structure moléculaire soit favorable. Ces expériences suggèrent, évidemment, une étude biologique d'autres hydrocarbures ayant sept cycles benzéniques ou plus, de configuration voisine de celle du 1.2 : 4.5 : 8.9-tribenzopyrène.

(1) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1477.
(2) N. P. Buu-Hoï, D. Lavit et O. Chalvet, *Tetrahedron*, 8, 1960, p. 7.
(3) E. Clar, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 72, 1939, p. 1645.
(4) A. Zinke, R. Ott et O. Schuster, *Monats. Chem.*, 83, 1952, p. 1497; A. Zinke, R. Ott, O. Schuster, M. Sobotka et R. Kretz, *ibid.*, 83, 1952, p. 1100.
(5) E. Clar, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 2168.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Systèmes diophantiens homothétiques complémentaires* [1]. Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Soient N_n et N'_n les nombres de solutions de deux systèmes, linéaires et homothétiques, complémentaires et soit t le degré de leur produit caractéristique. Si l'on connaît t termes consécutifs de la suite $\ldots N'_n N'_{n-1} \ldots N'_1 N_0 N_1 \ldots N_{n-1} N_n \ldots$, on peut les calculer tous par récurrence. On passe de N_n à N'_n par un changement de signes simple.

Définitions. — Si dans un système on échange les signes $\geq$ et $>$, on obtient son *complémentaire*; en particulier, le complémentaire d'un système strict est large. Une variété linéaire est $(1/m)$-*réticulaire*, si elle est réticulaire dans le réseau associé R_m.

Théorème 1 (conjecture si $k > 3$). — *Pour un polyèdre rationnel* P *à k dimensions, le nombre p_n de points entiers périphériques est un polynome mixte*

$$p_n = a_1 n^{k-1} + a_2 n^{k-2} + \ldots + a_k \quad [26].$$

Si tous les éléments à q dimensions de P *sont réticulaires,* $a_1, a_2, \ldots, a_{k-q}$ *sont constants* [2].

Théorème 2 (conjecture si $k > 2$). — *Soient π et π les dénominateurs, après simplification, des fractions génératrices $f(x)/\pi_1(x)$ et $h(x)/\pi_1(x)$ d'un système à domaine k-dimensionnel* P. *Si tous les éléments à q dimensions de* P *sont réticulaires, et qu'on excepte la racine* 1, *$\pi(x)$ et $\pi(x)$ n'ont aucune racine d'ordre supérieur à q et $q-1$ respectivement.* (Si le réseau a plus de k dimensions, on entend par élément d'ordre k, la variété linéaire k-dimensionnelle qui porte P.)

Ainsi quand P est un triangle de caractéristique (3, 3, 3), $\pi_1 = (1-x^3)^3$. Si les côtés de P sont réticulaires, π ne doit avoir de racine $\neq 1$ d'ordre supérieur à 1. Alors $\pi = (1-x)^3(1+x+x^2)$ donne

$$N_n = 2N_{n-1} - N_{n-2} + N_{n-3} - 2N_{n-4} + N_{n-5},$$

qui ne requiert que cinq termes initiaux, alors que π_1 en exigerait neuf. En effet, dans $i_n = an^2 + bn + c$, a et b sont constants si les côtés de P sont réticulaires ([29], th. 5). Mais si π présentait une racine double $\neq 1$, $f(x)/\pi(x) = \sum_0^\infty i_n x^n$ introduirait des termes trigonométriques dans b.

De même, $\pi_1 = (1-x^3)^2$ peut être remplacé par $\pi = (1-x)^2(1+x+x^2)$ grâce au théorème 1.

THÉORÈME 3 (conjecture). — *Pour deux systèmes diophantiens linéaires complémentaires, de paramètre n et de domaine rationnel k-dimensionnel,* $N'(n) = (-1)^k N(-n)$.

Généralisation de la *loi de symétrie* pour deux systèmes strict et large correspondants ([26], th. 4).

THÉORÈME 4 (conjecture). — *Soient* $\pi = 1 + \alpha_1 x + \ldots + \alpha_t x^t$ et $\pi = 1 + \beta_1 x + \ldots + \beta_s x^s$ *les produits caractéristiques d'un polyèdre rationnel k-dimensionnel* P. *On sait que les nombres* i_n, p_n *de points entiers situés dans ou sur* P_n *vérifient*

$$i_n + \alpha_1 i_{n-1} + \ldots + \alpha_t i_{n-t} = 0, \qquad p_n + \beta_1 p_{n-1} + \ldots + \beta_s p_{n-s} = 0 \quad [30].$$

Ces relations subsistent si $n < t$ *ou* $n < s$, *en convenant que* $i_{-n} = (-1)^k j_n$ *et* $p_{-n} = (-1)^{k-1} p_n$.

Si t est impair, par exemple, *il suffit donc de dénombrer* i_n *et* p_n *pour* $n = 1, 2, \ldots, (t-1)/2$, *pour pouvoir calculer par récurrence tous les* i_n, p_n, j_n $(= i_n + p_n)$.

THÉORÈME 5 (conjecture). — *On sait que le nombre* N_n *de solutions d'un système* S *vérifie une relation de récurrence symétrique* ([3]) (la même que S soit strict, large ou mixte)

$$N_n + \alpha_1 N_{n-1} + \ldots + \alpha_t N_{n-t} = 0 \quad [30].$$

Elle subsiste pour $n < t$, *en convenant que* $N_{-n} = (-1)^k N'_n$, *k comptant les dimensions du domaine et* N'_n *les solutions du système complémentaire* ([4]).

De ce théorème on déduit :

THÉORÈME 6 (conjecture). — *Soient* $f(x)/\pi(x)$ *et* $g(x)/\pi(x)$ *les fractions génératrices de deux systèmes complémentaires. Si aux coefficients de* $f(x)$ *on ajoute ceux de* $g(x)$, *en ordre inverse, décalés d'un rang et changés de signes, on obtient les coefficients de* $N_0 \pi(x)$.

Ainsi dans l'exemple 1 qui suit

$$f(x) = 2x + 9x^2 + 4x^3 + x^4, \qquad g(x) = x + 4x^2 + 9x^3 + 2x^4$$

et

$$N_0 \pi(x) = 0, \qquad \text{car} \quad N_0 = 0.$$

D'où

0	2	9	4	1	
	−2	−9	−4	−1	0
0	0	0	0	0	0

Ex. 1 :

(1) $2x - y + 3z < 3n, \quad 2x + y + 3z > 3n, \quad -2x + 3y + 5z < 5n, \quad z \geqq 0;$

(2) $2x - y + 3z \leqq 3n, \quad 2x + y + 3z \geqq 3n, \quad -2x + 3y + 5z \leqq 5n, \quad z > 0.$

Le domaine primitif de ces deux systèmes complémentaires est le tétraèdre A (3/2, 0, 0) B (7/2, 4, 0) C (1/2, 2, 0) D (0, 0, 1). Ses arêtes étant réticulaires, $\pi_1 = (1 - x^2)^3 (1 - x)$ donne $\pi = (1 - x)^4 (1 + x)$ (th. 2).

Or pour (1) $N_0 = 0$ ([30], th. 6) et pour $n = 1, 2, 3, 4$ on compte $N = 2$, 15, 45, 102. Donc $f(x) = 2x + 9x^2 + 4x^3 + x^4$. En décomposant en éléments simples $f(x)/\pi(x) = \sum_0^\infty N_n x^n$, on trouve

$$N = \frac{4n^3}{3} + n^2 + \frac{n}{6} + \frac{(-1)^n - 1}{4}, \qquad N' = -N(-n) = \frac{4n^3}{3} - n^2 + \frac{n}{6} - \frac{(-1)^n - 1}{4} \quad \text{(th. 3)}.$$

Ex. 2. — *De combien de manières peut-on partager n objets en trois parts de manière que chacune soit au plus égale à la fraction p/q de n?* ($p/q > n/3$ est irréductible).

Le système $x + y + z = n$, $0 \leqq x, y, z \leqq (p/q)\, n$ a pour domaine un hexagone ou un triangle $(1/q)$-entiers, suivant que $p/q > 1/2$ ou non. Donc $\pi = (1 - x^q)^3$ et $N_n = 3N_{n-q} - 3N_{n-2q} + N_{n-3q}$ [5].

Théorème 7. — *Si le domaine d'un système est porté par une variété linéaire $(1/m)$-réticulaire de mêmes dimensions, sa fraction génératrice est rationnelle en $u = x^m$.*

Montrons-le pour un domaine polygonal P porté par un plan $(1/m)$-réticulaire. Un sommet de dénominateur a ne peut devenir entier, que si le rapport n de l'homothétie entière est multiple de m; donc $a = \alpha m$ et dans π le facteur $1 - x^a = 1 - u^\alpha$. Mais comme $i_n = 0$ *pour* $n \neq km$, $\Sigma i_n x^n$ est un polynome (illimité) en u, de même que $f(x) = \pi(x)\, \Sigma i_n x^n$.

Théorème 8. — *Soit* P *un simplexe rationnel et* L *la variété linéaire de mêmes dimensions qui le porte. Une condition suffisante pour que* L *soit réticulaire est que les dénominateurs des sommets de* P *soient premiers entre eux dans leur ensemble.* En particulier, si $(a, b, c) = 1$, le plan ABC est réticulaire.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) Suite des Notes [30], [29], [26], *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3934; 250, 1960, p. 651; 250, 1960, p. 959.

(2) Pour un polygone réticulaire $p_n = ln + \Phi(n)$, pour un polyèdre à arêtes réticulaires $p_n = Sn^2 + an + \Phi(n)$, où $\Phi(n)$ est une fonction périodique de n.

(3) $\alpha_{t-m} = (-1)^{k+1} \alpha_m$, car si θ est un zéro de $\pi(x)$, $1/\theta$ l'est également. De même, $\beta_{s-m} = (-1)^k \beta_m$ dans

$$p_n + \beta_1 p_{n-1} + \ldots + \beta_s p_s = 0.$$

(4) Si k est impair le numérateur de la fraction génératrice des N_n est donc

$$f(x) = N_0 + (N_1 + \alpha_1 N_0)\, x + (N_2 + \alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_0)\, x^2 + \ldots + (\alpha_t N'_2 + \alpha_{t-1} N'_1)\, x^{t-2} + \alpha_t N'_1\, x^{t-1};$$

si k est pair, les N′ y changent de signe. *Donc si* $N'_1 = N'_2 = \ldots = N'_m = 0$, *le degré de* $f(x)$ *s'abaisse de m unités.*

(5) Si l'on remplace un ou les deux signes $\leqq$ par $<$, la formule de récurrence subsiste. Le plan du domaine étant réticulaire, on pourrait supprimer une fois dans π les zéros triples $\neq 1$ et prendre $\pi = (1 - x)^3 (1 + x + \ldots + x^{q-1})^2$.

ALGÈBRE LINÉAIRE. — *Sur la décomposition spectrale des endomorphismes normaux*. Note (*) de M. **Rudolphe Bkouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

La formule de décomposition spectrale de Souriau [1] permet d'étudier les propriétés spectrales des endomorphismes normaux pour une forme hermitienne d'indice quelconque. Cas particulier : $\nu = 1$.

Notations : K_0 est un corps ordonné maximal, K l'extension quadratique définie par $i^2 = -1$. $J(\lambda \to \bar{\lambda})$ l'automorphisme canonique de K; E est un espace vectoriel sur K de dimension finie n, h une forme hermitienne non dégénérée d'indice ν.

Si f est un endomorphisme de E la formule de Souriau s'écrit

$$f = \sum_{\sigma \in S} (\sigma P_\sigma + H_\sigma), \tag{1}$$

S désigne le spectre de f, P_σ et H_σ sont respectivement le projecteur et le nilpotent associés à σ, E_σ et $\mathcal{E}_\sigma$ désignent respectivement le sous-espace associé et le sous-espace propre [1].

A. Soit P un projecteur de E :

a. pour que P soit hermitien il faut et il suffit que P soit un projecteur orthogonal;

b. si P est normal, pour que P soit hermitien, il faut et il suffit que P(E) soit non isotrope.

B. Soit H un nilpotent d'ordre p, c'est-à-dire : $H^p = 0$.

Si H est hermitien :

$$p \leq 2\nu + 1, \tag{2}$$

Si H est normal :

$$p \leq 3\nu + 1. \tag{3}$$

Si $\nu = 0$, tout nilpotent normal est nul [2].

C. A partir de (1) on obtient

$$f^* = \sum_{\sigma \in S} (\bar{\sigma} P_\sigma^* + H_\sigma^*), \tag{4}$$

ce qui définit la décomposition spectrale de f^*, on a

$$\bar{P}_{\bar{\sigma}} = P_\sigma^*, \qquad \bar{H}_{\bar{\sigma}} = H_\sigma^*. \tag{5}$$

Théorème 1. — *Si σ est valeur propre de f, $\bar{\sigma}$ est valeur propre de f^*, et les sous-espaces E_σ et $\bar{E}_{\bar{\sigma}}$ [resp. $\mathcal{E}_\sigma$ et $\bar{\mathcal{E}}_{\bar{\sigma}}$] ont même dimension. Si P_σ est un projecteur orthogonal, E_σ et $\bar{E}_{\bar{\sigma}}$ sont identiques et réciproquement.*

D. On suppose que f est normal, alors P_σ et H_σ sont normaux.

THÉORÈME 2. — *Soit f un endomorphisme normal, σ une valeur propre de f.*

a. Si E_σ est non isotrope, P_σ est un projecteur orthogonal.

Si $H_\sigma = 0$, les sous-espaces E_σ, $\overline{E}_{\bar\sigma}$, $\mathcal{E}_\sigma$, $\overline{\mathcal{E}}_{\bar\sigma}$ sont identiques.

Si $H_\sigma \neq 0$, les sous-espaces $\mathcal{E}_\sigma$ et $\overline{\mathcal{E}}_{\bar\sigma}$ sont isotropes.

b. Si E_σ est isotrope, P_σ est un projecteur normal non hermitien.

Si $\nu = 0$, f admet une base diagonale orthogonale, f est alors orthonormal ([3]).

Si $\nu = 1$, f est diagonalisable seulement si l'une des propositions suivantes est satisfaite :

a. il existe un vecteur propre du genre temps;

b. il existe deux vecteurs propres isotropes non colinéaires.

E. On suppose que f est hermitien, on a alors la relation

$$f = \sum_{\sigma \in S} (\sigma P_\sigma + H_\sigma) = \sum_{\sigma \in S} (\bar\sigma P^*_\sigma + H^*_\sigma). \tag{6}$$

THÉORÈME 3. — *Soit f un endomorphisme hermitien, σ une valeur propre de f.*

a. $\sigma \in K_0$: P_σ est un projecteur hermitien et E_σ est non isotrope, si $H_\sigma \neq 0$ alors $\mathcal{E}_\sigma$ est isotrope;

b. $\sigma \notin K_0$: $\bar\sigma$ est aussi valeur propre, P_σ est normal non hermitien et E_σ est un sous-espace totalement isotrope, on a

$$P_{\bar\sigma} = P^*_\sigma, \qquad H_{\bar\sigma} = H^*_\sigma; \tag{7}$$

c. Soient σ et τ deux valeurs propres de f, si l'on a $\sigma \neq \bar\tau$, les sous-espaces E_σ et E_τ sont orthogonaux.

Si $\nu = 0$, les valeurs propres de f sont dans K_0 et il existe une base diagonale orthogonale.

Si $\nu = 1$, on distingue trois cas :

a. f admet deux valeurs propres n'appartenant pas à K_0, soient σ et $\bar\sigma$; alors E_σ [resp. : $E_{\bar\sigma}$] est une droite isotrope, f est diagonalisable et les vecteurs propres non isotropes sont du genre espace.

b. f a toutes ses valeurs propres dans K_0, et il existe un vecteur propre du genre temps, alors f est diagonalisable et il existe une base diagonale orthogonale.

c. f a toutes ses valeurs propres dans K_0, et f n'est pas diagonalisable, alors il existe une direction propre et une seule qui soit isotrope ([3]). Si λ est la valeur propre associée à la direction propre isotrope, le sous-espace associé E_λ n'est pas isotrope, et le nilpotent associé H_λ est d'ordre $p = 2$ ou 3.

F. On suppose que f est un endomorphisme unitaire.

A partir de (1) on obtient la décomposition spectrale de $\overset{-1}{f}$:

$$\overset{-1}{f} = \sum_{\sigma \in S} \left(\frac{1}{\sigma} P_\sigma - \frac{1}{\sigma} H_\sigma \overset{-1}{f} \right), \tag{8}$$

f est unitaire, on obtient

$$\sum_{\sigma \in S} \left(\frac{1}{\sigma} P_\sigma - \frac{1}{\sigma} H_\sigma \overset{-1}{f} \right) = \sum_{\sigma \in S} (\bar{\sigma} P^\star_\sigma + H^\star_\sigma), \tag{9}$$

on notera $N(\sigma) = \sigma\bar{\sigma}$: norme de σ.

Théorème. — *Soit f un endomorphisme unitaire, σ une valeur propre de f :*

a. $N(\sigma) = 1$: P_σ *est un projecteur hermitien et* E_σ *est non isotrope, si* $H_\sigma \neq 0$ *alors* $\mathcal{E}_\sigma$ *est isotrope;*

b. $N(\sigma) \neq 1$: $1/\bar{\sigma}$ *est aussi valeur propre,* P_σ *est normal non hermitien, et* E_σ *est un sous-espace totalement isotrope, on a*

$$P_{\frac{1}{\bar{\sigma}}} = P^\star_\sigma, \qquad H_{\frac{1}{\bar{\sigma}}} = -\frac{1}{\bar{\sigma}} H^\star_\sigma f; \tag{10}$$

c. Soient σ et τ deux valeurs propres de f, si l'on a $\sigma\bar{\tau} \neq 1$ les sous-espaces E_σ et E_τ sont orthogonaux.

Si $\nu = 0$, les valeurs propres de f sont de norme 1 et il existe une base diagonale orthogonale.

Si $\nu = 1$, on distingue trois cas :

a. f admet deux valeurs propres de norme $\neq 1$, soient σ et $1/\bar{\sigma}$, alors E_σ [resp. $E_{1/\bar{\sigma}}$] est une droite isotrope, f est diagonalisable et les vecteurs propres non isotropes sont du genre espace;

b. f a toutes ses valeurs propres de norme 1, et il existe un vecteur propre du genre temps, alors f est diagonalisable et il existe une base diagonale orthogonale;

c. f a toutes ses valeurs propres de norme 1, et f n'est pas diagonalisable, alors il existe une direction propre et une seule qui soit isotrope ([3]). Si λ est la valeur propre associée à la direction propre isotrope, le sous-espace associé E_λ n'est pas isotrope et le nilpotent associé H_λ est d'ordre $p = 2$ ou 3.

Les démonstrations et le calcul explicite des matrices canoniques seront publiées ultérieurement.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

([1]) P. Casal, *Cours d'Algèbre linéaire*, Fac. Sc. Alger (polycopié); J. M. Souriau, *Le calcul linéaire*, chap. VI, Presses Universitaires françaises, 1959.

([2]) P. Casal, *loc. cit.*

([3]) R. Bkouche, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2851.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes de Lorentz généralisés.* Note (*) de M. **Reiji Takahashi**, présentée par M. Joseph Pérès.

On démontre la commutativité de certaines algèbres attachées aux groupes de Lorentz généralisés, et construit des homomorphismes de ces algèbres dans le corps des nombres complexes **C**.

1. Soit $G_+(n)$ la composante connexe de l'élément neutre du groupe orthogonal associé à la forme quadratique indéfinie $-x_0^2+x_1^2+\ldots+x_n^2$, $n\geq 2$. Soit K le sous-groupe (compact maximal) des rotations autour de l'axe x_0, A le sous-groupe à un paramètre des rotations hyperboliques a_t, $t\in\mathbf{R}$, laissant fixes $x_2, x_3, \ldots, x_n$, et N le sous-groupe abélien (isomorphe à $\mathbf{R}^{n-1}$) formé des matrices $x=x(\xi_2, \ldots, \xi_n)$,

$$a_t=\begin{bmatrix} \operatorname{ch} t & \operatorname{sh} t & & & 0 \\ \operatorname{sh} t & \operatorname{ch} t & & & \\ & & 1 & & 0 \\ & 0 & & 1 & \\ & & 0 & & \ddots \\ & & & & 1 \end{bmatrix}, \quad x(\xi_2, \ldots, \xi_n)=\begin{bmatrix} 1+\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & \xi_2 & \ldots & \xi_n \\ \frac{\Delta}{2} & 1-\frac{\Delta}{2} & \xi_2 & \ldots & \xi_n \\ \xi_2 & -\xi_2 & 1 & & 0 \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \\ \xi_n & -\xi_n & 0 & & 1 \end{bmatrix},$$

$$\Delta=\xi_2^2+\ldots+\xi_n^2.$$

Soit dk la mesure de Haar normalisée de K, dt, $dx=d\xi_2\ldots d\xi_n$ les mesures euclidiennes. Alors $G_+(n)=\mathrm{KAN}$ donne la décomposition d'Iwasawa, et $dg=e^{(n-1)t}\,dk\,dt\,dx$ est une mesure de Haar de $G_+(n)$ (1).

2. Soit $\hat{K}$ l'ensemble des caractères irréductibles χ de K, normalisés de façon qu'on ait (2) $\chi\star\chi=\chi$ [par suite, $\chi(k)=r.\mathrm{Tr}(\pi(k))$, avec une représentation unitaire irréductible π de K de dimension r]. Soit L l'algèbre (par rapport au produit de composition) des fonctions continues et à support compact définies sur $G_+(n)$, et $L^0(\chi)$ le sous-ensemble de L formé par les $f(g)$ telles que (2) $\chi\star f\star\chi=f$ et $f^0=f$ [où $f^0(g)=\int_K f(kgk^{-1})\,dk$, par définition]. Alors $f\to\chi\star f^0$ est une projection de L sur $L^0(\chi)$. Pour $f\in L^0(\chi)$, posons

$$F_f(t)=e^{(n-1)t/2}\int_K\int_N f(ka_tx)\,\pi(k^{-1})\,dk\,dx.$$

Proposition 1. — *On a les propriétés suivantes :*

(i) *si* $\alpha, \beta\in\mathbf{C}$, $f_1, f_2\in L^0(\chi)$, $F_{\alpha f_1+\beta f_2}=\alpha F_{f_1}+\beta F_{f_2}$;

(ii) $F_{f_1\star f_2}=(F_{f_1})\star(F_{f_2})$ (*produit de composition sur* $\mathbf{R}$);

(iii) $F_{\tilde{f}}(t)=(F_f(-t))^*$, *si* $\tilde{f}(g)=\overline{f(g^{-1})}$;

(iv) *les opérateurs* $F_f(t)$, $f\in L^0(\chi)$ *sont simultanément diagonalisables*,

(v) *si* $F_f(t)\equiv 0$, *on a* $f(g)\equiv 0$.

Corollaire. — *Quel que soit $\chi \in \hat{K}$, $L^0(\chi)$ est une algèbre commutative.*

Remarque. — Cela résulte aussi des résultats de J. Dixmier ([3]) et de R. Godement ([4]).

Soit $\hat{M}$ l'ensemble des caractères irréductibles de M (dans la normalisation analogue à celle pour $\hat{K}$). Pour $\chi \in \hat{K}$, $\eta \in \hat{M}$, $s \in \mathbf{C}$, tels que ([2]) $\chi \star \eta \neq 0$, posons

$$\alpha_{\chi,\eta,s}(g) = \left(\overline{\chi \star \eta(k)}/\chi \star \eta(e)\right) e^{-st}, \qquad \text{si} \quad g = k a_t x, \qquad \text{avec} \quad k \in K,\ x \in N$$

et

$$\zeta_{\chi,\eta,s}(g) = (\alpha_{\chi,\eta,s})^0(g) = \int_K \alpha_{\chi,\eta,s}(kgk^{-1})\, dk.$$

Proposition 2. — *Les fonctions $\zeta_{\chi,\eta,s}$ possèdent les propriétés suivantes :*

(i) $$\bar{\chi} \star \zeta_{\chi,\eta,s} \star \bar{\chi} = \zeta_{\chi,\eta,s};$$

(ii) $$\zeta^0_{\chi,\eta,s} = \zeta_{\chi,\eta,s};$$

(iii) $$si \quad \mathrm{Re}(s) = \frac{n-1}{2}, \qquad \zeta_{\chi,\eta,s} \textit{ est de type positif};$$

(iv) $$\zeta_{\chi,\eta,s}(g) = \zeta_{\bar{\chi},\bar{\eta},n-1-s}(g^{-1});$$

(v) $$\int_K \zeta_{\chi,\eta,s}(kgk^{-1}g')\, dk = \zeta_{\chi,\eta,s}(g)\, \zeta_{\chi,\eta,s}(g') \qquad pour \quad g, g' \in G_+(n).$$

La dernière propriété signifie que l'application

$$f \to \zeta_{\chi,\eta,s}(f) = \int_{G_+(n)} f(g)\, \zeta_{\chi,\eta,s}(g)\, dg$$

est un homomorphisme de $L^0(\chi)$ dans $\mathbf{C}$.

Il semble que tout homomorphisme de $L^0(\chi)$ dans $\mathbf{C}$, qui est une distribution sur $G_+(n)$ au sens de L. Schwartz, soit de la forme $f \to \zeta_{\chi,\eta,s}(f)$, avec $\eta \in \hat{M}$, $s \in \mathbf{C}$ convenables. C'est le cas pour le caractère trivial $\chi(k) \equiv 1$ (cas des fonctions sphériques) ([5]) d'une part, et pour les groupes $G_+(n)$, $n = 2, 3$ [qui sont localement isomorphes aux groupes $SL(2, \mathbf{R})$, $SL(2, \mathbf{C})$ respectivement] quel que soit χ.

D'après le théorème de Plancherel abstrait de R. Godement, il existe pour chaque $\chi \in \hat{K}$, un espace localement compact X_χ, formé des fonctions de type positif $\zeta_\chi(g)$, ayant les propriétés analogues aux (i), (ii), (v) de la proposition 2 ci-dessus, et une mesure positive m_χ sur X_χ, tels qu'on ait

$$f(e) = \int_{X_\chi} \zeta_\chi(f)\, dm_\chi(\zeta_\chi) \qquad \text{pour} \quad f \in L^0(\chi);$$

en calculant explicitement X_χ et m_χ, pour chaque $\chi \in \hat{K}$, et en additionnant, on obtiendrait la formule de Plancherel pour $G_+(n)$. On peut en effet déduire de cette façon la formule en question dans les cas : $n = 2, 3$.

Dans la seconde publication nous déterminerons explicitement X_χ et m_χ, dans le cas du caractère trivial $\chi = 1$, pour tout $G_+(n)$, $n \geq 2$.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) HARISH-CHANDRA, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 75, 1953, p. 185-243.

(2) On suit la convention de R. GODEMENT, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 73, 1952, p. 496-556 (*voir* en particulier p. 501) sur le produit de composition des fonctions, sans toutefois omettre le signe *.

(3) J. DIXMIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3263.

(4) *Voir* le corollaire du théorème 8 de l'article cité dans (2).

(5) HARISH-CHANDRA, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 76, 1954, p. 234-253.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Calcul des fonctions abéliennes de première espèce.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Les fonctions abéliennes de première espèce peuvent être calculées par des séries dans le plan d'une variable fuchsienne d'uniformisation.

1. Un polygone fuchsien de la deuxième famille de $4p$ côtés est donné dans le plan d'une variable z dont l'axe réel joue le rôle de cercle principal. Les connexions sont normales et les côtés d'ordres $4r+1$ et $4r+3$, d'une part, les côtés d'ordres $4r+2$ et $4r+4$, d'autre part, sont homologues. Les transformations fondamentales $T(z)$ sont hyperboliques et leurs points fixes sont de part et d'autre des côtés homologues.

2. Une transformation homographique amène les points fixes de la transformation fondamentale $T_2(z)$, faisant se correspondre les côtés 2 et 4, respectivement à l'origine et à l'infini. L'échelle est choisie de manière que le sommet 1_1 première extrémité du côté 1, vienne à l'affixe 1. La nouvelle variable est encore désignée par z.

3. Une fonction $w'_1(z)$ est formellement définie par la série

$$w'_1(z)=\frac{1}{i\pi}\sum_{\mathcal{C}}\ln\left[\frac{\mathcal{C}(z)}{\mathcal{C}(1)}\right],$$

où la somme est étendue à toute transformation $\mathcal{C}(z)$ du groupe telle que la dernière transformation fondamentale de son expression, qui est la première dans l'écriture, ne soit pas une puissance non nulle de $T_2(z)$. Les polygones transformés du fondamental par $\mathcal{C}(z)$ sont compris entre les côtés 2 et 4 du polygone fondamental.

4. Si la série précédente est convergente, même lorsque z vient sur l'axe réel de z en un sommet du polygone fondamental, il suffit de montrer qu'elle admet des périodes entre côtés homologues pour prouver que $w'_1(z)$ est abélienne et de première espèce.

5. Mais la série n'est pas absolument convergente et doit être précisée par un ordre de sommation qui est l'ordre des transformations, somme des valeurs absolues des exposants des transformations fondamentales dans leurs expressions. Au terme correspondant à la transformation identique est ajoutée la somme des termes correspondant aux transformations d'ordre 1, puis la somme des termes correspondant aux transformations d'ordre 2,.... Le terme général de la série tend vers zéro et les sommes partielles ci-dessus sont absolument limitées. Le déplacement des termes d'un nombre de rangs absolument limité n'altère donc pas la somme.

6. Si une transformation fondamentale T (z) est effectuée sur la variable

$$\ln \frac{\mathfrak{T}T(z)}{\mathfrak{T}(1)} = \ln \frac{\mathfrak{T}T(z)}{\mathfrak{T}T(1)} - \ln \frac{\mathfrak{T}TT^{-1}(1)}{\mathfrak{T}T(1)}$$

et, d'après la dernière remarque du précédent paragraphe,

$$w'_1[T(z)] = w'_1(z) - w'_1[T^{-1}(1)].$$

La fonction $w'_1(z)$ admet donc des périodes, et elle est abélienne si la série est convergente.

7. Les périodes peuvent, en particulier, être évaluées entre sommets consécutifs. Il est facile de voir qu'elles sont toutes imaginaires, sauf la période entre les côtés 1 et 3 dont la partie réelle est 1.

Des fonctions $w'_{4r+1}(z)$ peuvent être calculées de la même manière après échange des rôles des points fixes de T_2 et de T_{4r+2}. Il est toujours possible de déduire de ces fonctions un système canonique de p fonctions normales de première espèce, car, d'après la formule de Riemann, les p fonctions $w'_1(z)$ sont linéairement indépendantes.

8. La démonstration de la convergence de la série est difficile et longue. Il suffira ici d'indiquer son principe dans le cas qui est le plus litigieux, où z vient sur l'axe réel en un sommet du polygone fondamental. La partie réelle de $w'_1(z)$ étant 1 ou 0, il suffit d'étudier la partie imaginaire.

9. En raison de l'existence de transformations paraboliques aux sommets, l'ensemble des termes d'ordres variant de $4mp + 1$ à $4(m+1)p$ contribue à la partie réelle de $i\pi w'_1(z)$ par une somme de logarithmes des valeurs de z en tous les sommets des polygones transformés, qui se suivent sur les deux segments de l'axe réel découpés par les côtés 2 et 4. Les coefficients des logarithmes sont 0, + 1 ou — 1, les coefficients des deux derniers types étant évidemment en nombres égaux. Si le premier logarithme de coefficient non nul est groupé avec le premier logarithme de coefficient opposé, etc., la différence des rangs des sommets de termes ainsi groupés est limitée à chaque ordre $4(m+1)p$ par un nombre dont le rapport au nombre des sommets tend très vite vers zéro lorsque m croît. Il est possible d'en déduire que la série dont le terme général est un tel ensemble de termes est absolument convergente.

10. Une étude, dont l'impression est en cours à l'O. N. E. R. A., montrera l'usage des fonctions uniformes définies par la présente Note au calcul des fonctions θ-abéliennes, des intégrales abéliennes, des fonctions automorphes ainsi qu'à l'uniformisation des fonctions algébriques.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Estimation dans les processus de Markov permanents*. Note de M. **Bui Trong Lieu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Soit un processus de Markov permanent, homogène, défini sur un espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{A}, \Pr)$ et dont l'espace des états est $(\mathfrak{X}, \mathcal{B})$, où $\mathfrak{X}$ désigne un ensemble borélien de la droite. Supposons que la probabilité de passage $P_t(.,.;\theta)$ dépende d'un paramètre $\theta \in I$ (I désignant un intervalle fermé borné de R) dont la valeur vraie est θ_0.

Hypothèse (H_1). — *Supposons que* $\exists$ *un* $\theta_1 \in I$ *tel que* $\lim_{t\to 0} P_t(x, \{x\}; \theta_1) = 1$ *uniformément en* x; *que* $(\partial/\partial\theta)\, P_t(x, A; \theta)$ *existe et est continue en* θ, $\forall t \in R_+$, $x \in \mathfrak{X}$ *et* $A \in \mathcal{B}$; *que* $\lim_{t\to 0}(1/t)(\partial/\partial\theta)\, P_t(x, A; \theta)$ *existe uniformément en* θ, $\forall x \in \mathfrak{X}$ *et* $A \in \mathcal{B}$; *et enfin que* $\forall \theta \in I$, $\exists$ *une mesure* μ *finie sur* $(\mathfrak{X}, \mathcal{B})$ *indépendante de* θ, *telle que* $P_t(x, .; \theta) \ll \mu$ *sur* $\mathfrak{X} - \{x\}$, $\forall x \in \mathfrak{X}$.

Proposition 1. — *Sous* (H_1), *si* $I_A(x)$ *désigne l'indicateur de* A, *alors* $\forall \theta \in I$, $x \in \mathfrak{X}$, *et* $A \in \mathcal{B}$,

$$\text{(i)} \qquad \lim_{t\to 0} \frac{I_A(x) - P_t(x, A; \theta)}{t} = I_A(x)\, Q(x; \theta) - Q(x, A; \theta)$$

uniformément en θ, *avec*

$$Q(x, A; \theta) = \int_A q(x, y; \theta)\, d\mu(y) \leq Q(x; \theta) < \infty$$

$$\text{(ii)} \qquad \lim_{t\to 0} \frac{1}{t} \frac{\partial}{\partial\theta} P_t(x, A; \theta) = -I_A(x) \frac{\partial}{\partial\theta} Q(x; \theta) + \frac{\partial}{\partial\theta} Q(x, A; \theta).$$

Notons maintenant par $P_t^{(n)}(x, A; \theta)$ *la probabilité de passage de* x *à* A *en un temps* t, *après* n *sauts* $(n \geq 0)$ *et posons*

$$P_t^*(x, A; \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} P_t^{(n)}(x, A; \theta).$$

Proposition 2. — *Sous* (H_1), *les propriétés suivantes sont équivalentes* $\forall \theta \in I$,

(i) $P_t^*(x, \mathfrak{X}; \theta) = 1$;

(ii) *l'équation* $\int_{\mathfrak{X}} g(y; \theta)\, Q(x, dy; \theta) = [\lambda + Q(x; \theta)]\, g(x; \theta)$, $\forall x \in \mathfrak{X}$ (*où* λ *est un réel* > 0 *fixé*), *n'a pas de solution* $g > 0$ *bornée non nulle.*

Ce résultat est bien connu pour le cas dénombrable [*voir* par exemple ([4])].

Hypothèse (H_2). — *Supposons que* (H_1) *soit satisfaite; que le* (ii) *de la proposition* 2 *est vérifié, ainsi que la condition* (D) *de Doeblin* [*cf.* ([3]), p. 256]; *que* $\forall \theta \in I$ *et* $A \in \mathcal{B}$, $\lim_{t\to\infty} P_t(x, A; \theta) = \Pi(A; \theta)$ *existe et est indépendante*

de x, limite qui possède alors une densité de Radon-Nikodym $\tilde{\Pi}(x;\theta)$ par rapport à μ; et enfin que $(\partial^\nu/\partial\theta^\nu)\,Q$, $(\partial^\nu/\partial\theta^\nu)\,\tilde{\Pi}$, $(\partial^\nu/\partial\theta^\nu)\,q$, existent et sont bornées pour $\nu = 1, 2, 3$.

Considérons maintenant la fonction aléatoire $\{X_t, t \in R_+\}$ du processus, ayant Π pour probabilité absolue initiale. Pour un $\omega \in \Omega$, considérons la trajectoire $X_t(\omega)$ pour $t \in [0, T]$. Désignons par $\tau_T(A;\omega)$ la durée totale de séjour dans A, par $N_T(A \times B;\omega)$ le nombre de fois que cette fonction aléatoire passe de A à B, où $A \in \mathcal{B}$ et $B \in \mathcal{B}$. Pour chaque ω, $\tau_T(.\,;\omega)$ est une mesure définie sur $(\mathcal{X}, \mathcal{B})$ et à valeurs dans $[0, T]$; de même, $N_T(.\,;\omega)$ est une mesure sur $(\hat{\mathcal{X}}, \hat{\mathcal{B}})$ et à valeurs dans Z_+. Notons par $\tau_T(A)$ la variable aléatoire et par $\tau_T(A;\omega)$ sa valeur correspondant à $\omega \in \Omega$. De même pour $N_T(A \times B)$.

Proposition 3. — *Sous* (H_2), $\forall A$ *et* $B \in \mathcal{B}$,

(i)
$$E\tau_T(A) = T\Pi(A;\theta_0),$$
$$EN_T(A \times B) = T\int_A \Pi(dx;\theta_0)\,Q(x, B;\theta_0).$$

(ii) *Quand* $T \to \infty$,
$$\left\|\frac{\tau_T(A)}{T} - \Pi(A;\theta_0)\right\| \to 0,$$
$$\left\|\frac{N_T(A \times B)}{T} - \int_A \Pi(dx;\theta_0)\,Q(x, B;\theta_0)\right\| \to 0.$$

où
$$\|Y\|^2 = \int_\Omega |Y(\omega)|^2\,d\Pr(\omega).$$

Proposition 4. — *Sous* (H_2), *l'équation de vraisemblance s'écrit*

(1)
$$\frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial\theta}L_T(\theta;\omega) = \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial\theta}\log\tilde{\Pi}[X_0(\omega);\theta)]$$
$$-\frac{1}{T}\int_{\mathcal{X}} Q(x;\theta)\,d\tau_T(x;\omega) + \frac{1}{T}\int_{\hat{\mathcal{X}}}\frac{\partial}{\partial\theta}\log q(x, y;\theta)\,dN_T(x, y;\omega) = 0.$$

Proposition 5. — *Sous* (H_2) :

(i) *L'équation de vraisemblance* (1), *équation en* θ, *possède une racine simple* $\theta_T^*(\omega)$ *pour* $T \geq T_0(\omega)$ *où* $T_0(\omega)$ *est une variable aléatoire presque sûrement finie. Quand* $T \to \infty$, θ_T^* *converge en probabilité vers* θ_0, *valeur vraie de* θ.

(ii) *L'estimateur* θ_T^* *est asymptotiquement et faiblement efficace au sens large.*

Le cas particulier où $\mathcal{X}$ est fini et le cas des processus discrets ont été traités respectivement dans ([1]) et ([2]) où certains résultats, énoncés pour θ, concernent en réalité θ_0, valeur vraie de θ. Rappelons aussi la définition correcte de l'efficacité au sens large : θ_T^* est dit asymptotiquement et fortement (resp. faiblement) efficace au sens large, si $\exists$ une fonction

aléatoire du second ordre $Z_T(\theta)$ telle que :

1°
$$\lim_{T\to\infty} EZ_T(\theta_0)=0;$$

2°
$$\lim_{T\to\infty} \| Z_T(\theta_0)\| = 1;$$

3°
$$\left\| \frac{\partial}{\partial\theta} L_T(\theta_0)\right\| (\theta_T^* - \theta_0) - Z_T(\theta_0) \to 0$$

p. s. (resp. en probabilité) quand $T \to \infty$.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1339 et erratum, p. 1848.
(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1607.
(3) J. L. DOOB, *Stochastic processes*, J. Wiley, 1953.
(4) W. FELLER, *Ann. Math.*, 65, 1957, p. 527-570.

ÉLASTICITÉ. — *Sur la résolution, en variable complexe, du premier problème de l'élastostatique plane.* Note (*) de M. **Claude Mathurin**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'équation résolvante est équivalente à une équation intégrale linéaire de Fredholm à noyau hermitique, qui peut toujours être résolue, et par approximations successives, et par une série uniformément convergente, de fonctions propres orthogonales.

E étant l'espace vectoriel ([1]) des fonctions holomorphes pour $|Z| < \rho < a$ continues pour $|Z| \leqq \rho$, soit D_1^* le cercle centré à l'origine, de rayon $1/\rho_1$, ρ_1 arbitraire vérifiant $\rho < \rho_1 < a$.

La fonction caractéristique G (Z) est holomorphe pour $|Z| \geqq 1/\rho_1$.

1. H *est un opérateur linéaire intégral, continu, à noyau hermitique :*

$$\varphi = \mathrm{H}e \iff \varphi(Z) = \frac{1}{2\pi i}\int_{D^*} \overline{K(Z, T)}\, de\,(T), \tag{1}$$

où

$$K(Z, T) = \frac{1}{2\pi i}\int_{D_1^*} \frac{\frac{G}{\omega'}(\zeta)\, d\zeta}{\frac{1}{\overline{Z}} - \zeta} \overline{\left[\frac{1}{2\pi i}\int_{D_1^*} \frac{\frac{G}{\omega'}(t)\, dt}{\left(\frac{1}{\overline{T}} - t\right)(1 - \overline{\zeta} t)^2}\right]} \tag{2}$$

$\overline{K(Z, T)}$ est une fonction holomorphe de $\overline{T}$ et Z, pour $|T|, |Z| < \rho_1$ donc pour $|Z|, |T| \leqq \rho$, vérifiant manifestement $\overline{K(Z, T)} = K(T, Z)$.

Notons que

$$K(Z, T) = H_T \operatorname{Log} \frac{1}{1 - \overline{Z}T} \qquad \text{(détermination nulle pour } ZT = 0\text{)}.$$

Soit

$$m = \sup_{|Z|, |T| = \rho} |K(Z, T)|,$$

$$\sup_{|Z| = \rho} |\varphi| \leqq m \sup_{|T| = 1} \left|\frac{de}{dT}\right| \leqq \frac{m\rho}{(\rho - 1)^2} \sup_{|T| = \rho} |e| \Rightarrow \|\mathrm{H}e\| \leqq \frac{m\rho}{(\rho - 1)^2} \|e\|. \tag{3}$$

2. $\forall f, g \in E$, $f \cdot g = 1/2\pi i \int_{d^*} \overline{g}\, df$, *définit sur* E *un produit hermitique normé.*

La linéarité évidente. En outre,

$$f.g = \frac{1}{\pi}\iint_d \overline{\frac{dg}{dz}} \frac{df}{dz} dx\, dy \Rightarrow f.g = \overline{g.f}, \qquad f.f \geqq 0$$

et enfin

$$f.f = 0 \iff f = 0 \qquad (f(0) = 0).$$

3. L'opérateur H est hermitique. Ses valeurs propres sont réelles, positives, supérieures ou égales à 1. La valeur propre 1 correspond aux vecteurs propres colinéaires à z.

Si $\mathcal{E}$ désigne le sous-espace orthogonal à z, $H\mathcal{E} \subset \mathcal{E}$.

4. $\forall u \in E$, on peut écrire

$$u = u^1 z + U, \qquad \text{où} \quad u^1 = \frac{u.z}{z.z} \qquad (U \in \mathcal{E}),$$

décomosant ainsi u sur z et $\mathcal{E}$.

L'équation résolvante $u + \overline{M}.\bar{u} = l$ (où la translation $u \to u + \overline{M}.\bar{g}$ permet de supposer $l \in HE$) se décompose en

$$(4) \qquad u^1 + \bar{u}^1 = l,$$

$$(5) \qquad U + \overline{M}.\overline{U} = L, \qquad L \in H\mathcal{E}.$$

Sur $\mathcal{E}$, (5) est *équivalente* à

$$(6) \qquad (I - H)\,U = N, \qquad \text{où} \quad N = L - \overline{M}.\overline{L} \in H\mathcal{E}.$$

D'après (4), une condition nécessaire d'existence de solutions est

$$l^1 \in R \iff \frac{1}{2\pi i}\int_{d^*} (p - iq)\, dz \in R \qquad \text{(condition d'équilibre de la plaque).}$$

Dans ces conditions,

$$u^1 = \frac{l^1}{2} + ikz$$

($k \in R$) est une constante arbitraire.

L'équation (6) a, au plus, une solution puisque 1 n'est pas valeur propre de H dans $\mathcal{E}$.

5. Soit h l'opérateur linéaire sur E, défini par

$$hu = \text{proj}_{\mathcal{E}}\, Hu = Hu - \frac{u.z}{z.z} z.$$

Le spectre de h est celui de H, à ceci près que 1 n'est plus valeur propre.

L'ensemble $\{\lambda_j\}$ des valeurs propres, dénombrable, peut être ordonné (λ_j croît avec j) et λ_1 est alors le plus petit élément ($1 < \lambda_1 \leqq \lambda_j$). Le noyau $\overline{k(Z, T)}$, de h, hermitique, holomorphe en Z et $\overline{T}$ pour $|Z|, |T| \leqq \rho$ est

$$\overline{k(Z, T)} = \overline{K(Z, T)} - \frac{z(Z)\, \overline{z(T)}}{z.z}.$$

L'équation de Fredholm équivalente à (6) s'écrit ($\lambda = 1$) :

$$U(Z) - \frac{\lambda}{2\pi i}\int_{D^*} \overline{k(Z, T)}\, dU(T) = N(Z)$$

et, par construction de k,

$$N.z = 0 \Rightarrow U.z = 0.$$

Pour $|Z|, |T| \leqq \rho$, les noyaux itérés étant des fonctions holomorphes de $\overline{T}$ et Z, $1 < \lambda_1 \leqq \lambda_j \Rightarrow$: le noyau résolvant $\overline{\tau(\lambda, Z, T)}$ est une série

entière de λ convergente pour $\lambda < \lambda_1$, donc pour $\lambda = 1$ dont la somme est pour $\lambda = 1$ une fonction holomorphe de $\overline{T}$ et Z.

La solution U (Z) est donc la somme de la série (approximations successives)

$$U(Z) = N(Z) + \sum_{n=1}^{\infty} H^n N,$$

où

$$H^n N = \frac{1}{2\pi i}\int_{D^*} \overline{k(Z, T)}\, d[H^{n-1} N(T)],$$

$$\left\| \sum_{p=n+1}^{\infty} H^p N \right\| \leq \frac{am}{(a-1)^2} \frac{\| N \|}{\lambda_1^n\left(1 - \frac{1}{\lambda_1}\right)}.$$

6. Le noyau étant hermitique (2), $\exists$ une base orthonormiale de fonctions propres $\{ l_n (Z) \}$ de $h\mathcal{E}$.

Puisque $N \in h\mathcal{E}$,

$$N = \sum_{n=1}^{\infty} N^n e_n(Z), \qquad \text{où} \quad N^n = N.e_n.$$

U (Z) est alors la somme de la série uniformément convergente pour $| Z | \leq \rho$:

$$U(Z) = N(Z) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N^n}{\lambda_n - 1} e_n(Z).$$

7. Cas où d est l'intérieur de l'ellipse de foyers $z = \pm 1$, de demi-axes ch α, sh α. $P_n(z)$ désignant le polynome de Tchebitcheff de degré n, HE admet la base orthonormale de fonctions propres :

$$\left\{ e_n(z) = \frac{P_n(z) - P_n(0)}{\sqrt{n \,\mathrm{sh}\, n\alpha \,\mathrm{ch}\, n\alpha}} \right\}; \qquad \lambda_n = \left[\frac{\mathrm{sh}\, 2n\alpha}{n\,\mathrm{sh}\, 2\alpha}\right]^2.$$

8. La dimension de HE est un nombre fini n si et seulement si la fonction caractéristique de d^* est méromorphe dans d (d^* est alors nécessairement algébrique). n est le nombre de pôles intérieurs à d (comptés avec leur ordre de multiplicité). La valeur propre 1 étant connue, la détermination du spectre, donc la solution du problème revient à la résolution d'une équation algébrique de degré $n - 1$.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2871.

(2) A. D. MICHAL, *Le calcul différentiel dans les espaces de Banach*, chap. V.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Note sur la mesure des efforts exercés par les fluides en mouvement sur les corps immergés oscillant autour d'un axe.* Note (*) de MM. **Martial Daubèze** et **Albert Claria**, transmise par M. Léopold Escande.

La recherche a été développée en soufflerie autour d'une étude approfondie de la détermination des coefficients classiques d'amortissement de tangage d'un aérodyne.

En adoptant les notations usuelles en Aérodynamique, le moment résultant des actions de l'air par rapport à l'axe GY_1 est

$$M_1 = \frac{\rho s l V^2}{2}\left(Cm_1 + Cm_1 q_1 \frac{q_1 l}{V}\right) \tag{1}$$

et d'une manière analogue pour les axes :

GX_1, L_1 avec Cl_1, $Cl_1 p_1$ et p_1;

GZ_1, N_1 avec Cn_1, $Cn_1 r_1$ et r_1.

Les coefficients d'amortissement sont le plus couramment déterminés jusqu'à ce jour :

— par la méthode des oscillations libres amorties, à partir du décrément logarithmique;

— par la méthode des oscillations harmoniques à partir de la mesure du déphasage ou de l'amplitude maximale obtenue à la résonance.

Ces méthodes sont peu précises, en particulier lorsqu'elles exigent la détermination du décrément logarithmique des oscillations amorties, et peu souples parce qu'elles ne permettent pas d'explorer la gamme de vitesses relatives caractérisée par les coefficients $V/(p_1, q_1, r_1)\, l$ sans modification des conditions d'essais (inertie maquette et couples de rappel mécanique).

Les auteurs ont mis au point une méthode de mesure basée sur le principe des oscillations harmoniques entretenues, mais exploitée d'une manière totalement différente en effectuant la mesure des efforts et du travail, par l'intermédiaire d'un capteur d'effort à transmission électrique inséré sur la bielle de commande du mouvement.

La séparation des forces d'amortissement étant effectuée, le coefficient d'amortissement est, s'il s'agit du tangage, cas le plus fréquemment étudié

$$Cm_1 q_1 = \frac{2}{\rho s l^2 V}\frac{\partial M_1}{\partial q_1}.$$

Le mouvement harmonique auquel est soumise la maquette attaquée à la distance d du centre de gravité G étant de la forme $z = a \sin \omega t$, la vitesse angulaire correspondante $q_1 = (a\omega/d) \cos \omega t$ et les forces d'amor-

tissement F_a étant séparées des forces aérodynamique statiques et d'inertie, le travail résultant des forces F_a s'écrit

$$\mathcal{E}_1 = \rho s l^2 V C m_1 q_1 \frac{\pi^2 a^2}{d^2 T} = \int F_a \, dz$$

d'où

$$(2) \qquad C m_1 q_1 = \frac{1}{\rho s l^2 \pi^2} \frac{d^2}{a^2} \frac{\mathcal{E}_1 T}{V}.$$

En ne se limitant pas au calcul du seul terme proportionnel à la vitesse angulaire et en considérant la série dont les termes successifs dépendent des dérivées d'ordre supérieur, on peut écrire la relation (1) sous la forme

$$M_1 = \frac{\rho s l V^2}{2}\left(C m_1 + C m_1 q_1 \frac{q_1 l}{V} + C m_1 q'_1 \frac{q'_1 l^2}{V^2} + C m_1 q''_1 \frac{q''_1 l^3}{V^3} + \ldots\right).$$

Le terme Cm_1 déterminé en régime permanent n'intervient pas dans le calcul du travail.

Le terme $Cm_1 q'_1$ est calculé dans (2) et donne le travail $\mathcal{E}_1$.

Les termes $Cm_1 q_1$ et $Cm_1 q''_1$ donnent les travaux élémentaires $\mathcal{E}_2$ et $\mathcal{E}_3$:

$$\mathcal{E}_2 = \quad C m_1 q'_1 \frac{\rho s l^3 a^2 \pi^2}{d^2 T^2} \quad \text{pour une intégration sur } \frac{T}{4},$$

$$\mathcal{E}_3 = - C m_1 q''_1 \frac{4 \rho s l^4 a^2 \pi^4}{V d^2 T^3} \quad \text{pour une intégration sur T.}$$

On remarque que pour $Cm_1 q'_1$ le travail sur un cycle est nul et qu'il est indépendant de la vitesse V.

Si l'on effectue chaque mesure à deux vitesses différentes V_1 et V_2 par exemple, on aura

$$\text{pour } V_1 : \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_3 ;$$
$$\text{»} \quad V_2 : \quad \mathcal{E}' = \mathcal{E}'_1 + \mathcal{E}'_3 .$$

Soit en faisant apparaître les $Cm_1 q_1$ et $Cm_1 q''_1$:

$$C m_1 q_1 . A \frac{V}{T} - C m_1 q''_1 \frac{B}{V T^3} = \mathcal{E},$$

$$C m_1 q_1 . A' \frac{V'}{T'} - C m_1 q''_1 \frac{B'}{V' T'^3} = \mathcal{E}',$$

d'où $Cm_1 q_1$. et $Cm_1 q''_1$.

A et B étant deux coefficients numériques de la forme

$$A \text{ ou } A' = \frac{\rho s l^2 a^2 \pi^2}{d^2}, \qquad B \text{ ou } B' = \frac{4 \rho l^4 a^2 \pi^4}{d^2}.$$

Il va de soi que le raisonnement est le même s'il s'agit de déterminer les coefficients :

$Cl_1 p_1$ de moment L_1 sur l'axe GX_1 (roulis);

$Cn_1 r_1$ » N_1 » GZ_1 (lacet).

ou des coefficients dits de dérivées croisées :

$Cl_1 q_1$ et $Cl_1 r_1$ pour l'axe GX_1;
$Cm_1 p_1$ » $Cm_1 r_1$ » GY_1;
$Cn_1 q_1$ » $Cn_1 p_1$ » GZ_1.

L'extension est applicable également à la recherche des coefficients unitaires d'efforts imputables aux vitesses angulaires et de la forme, limités aux premiers termes de leur développement :

$Cx_1 p_1$, $Cx_1 q_1$ et $Cx_1 r_1$ pour la composante X_1 sur l'axe GX_1;
$Cy_1 p_1$, $Cy_1 q_1$ et $Cy_1 r_1$ » » Y_1 sur l'axe GY_1;
$Cz_1 p_1$, $Cz_1 q_1$ et $Cz_1 r_1$ » » Z_1 sur l'axe GZ_1.

La méthode est d'ordre général et s'applique au mouvement d'un corps quelconque immergé entièrement dans un fluide également quelconque, à condition bien entendu de respecter les lois de similitude.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La constante de Planck comme carré de la charge gravitationnelle.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Comparons les lagrangiens d'une onde à spin ψ interagissant avec le potentiel gravitationnel $\delta_{ij} + \gamma_{ij}$ d'une part (approximation linéaire du cas minkowskien), avec le potentiel électromagnétique A^i d'autre part ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x^4 = ict$) :

$$(1) \quad \mathcal{L}_{\text{gr}} = \frac{1}{2}\bar{\psi}[\partial^i] a^j \psi (\delta_{ij} + \gamma_{ij}) + k\bar{\psi}\psi(1+\gamma) - (2\chi\hbar c)^{-1}\partial^i\gamma^{jk}\partial_i\gamma_{jk}, \qquad \gamma \equiv \gamma^i_i;$$

$$(2) \quad \mathcal{L}_{\text{él}} = \bar{\psi}\left\{\left(\frac{1}{2}[\partial^i] + \frac{ie}{\hbar c}A^i\right)a_i + k\right\}\psi - (2\hbar c)^{-1}\partial^i A^j \partial_i A_j;$$

a_i, matrices de spin; k, fréquence propre de l'onde ψ; $[\partial^i] \equiv \underset{\rightarrow}{\partial^i} - \underset{\leftarrow}{\partial^i}$, opérateur du courant de Gordon; c, $h = 2\pi\hbar$, $\chi = 8\pi c^{-2}G$, constantes de la Relativité restreinte, des Quanta, de la Relativité générale.

Dans les termes d'interaction, $\hbar c$ joue dans le cas gravitationnel le même rôle que e dans le cas électromagnétique. Un léger remaniement des définitions améliorera le parallélisme. Posant

$$(3) \quad A^i = e\mathcal{A}^i,$$

où $\mathcal{A}^i$ est homogène à une quadrifréquence, l'équation de Maxwell s'écrit sans facteur physique

$$(4) \quad \square\mathcal{A}^i = i\bar{\psi}a^i\psi,$$

et e^2 apparaît comme le véritable homologue électromagnétique de $\hbar c$.

L'interprétation physique (1) des 10 relations tensorielles de Franz (2)-Kofink (3) corrobore (4) le précédent argument : ces 10 relations, conséquences de l'équation de Dirac, se répartissent en deux sous-familles de cinq, l'une à signification dynamique et l'autre à signification électromagnétique (1); il est remarquable (4) que (modulo une puissance de k) *le facteur physique des tenseurs dynamiques est $c\hbar$ et celui des tenseurs électromagnétiques e.*

Nous proposons donc de considérer $\hbar c$ comme le carré d'une « charge gravitationnelle universelle », ou plus exactement de relier cette *charge gravitationnelle* $\mathcal{M}$ (ayant dimension de masse) à $\hbar c$ suivant

$$(5) \quad G\mathcal{M}^2 = \hbar c \quad ou \quad \chi\mathcal{M}^2 = \frac{4h}{c} \quad (c^2\chi\hbar = 4Gh).$$

Notons que la valeur de $\mathcal{M}$ ($\simeq 2{,}2.10^{-5}$ g) est énorme relativement aux masses propres des particules élémentaires ($\simeq 1{,}7.10^{20}$ demi-masses

du méson π_+); la raison d'être de ceci apparaîtra avec l'introduction de la « longueur fondamentale » l.

Si paradoxal que cela semble à première vue, nous faisons donc de l'interaction gravitationnelle une interaction forte, la faiblesse de G *étant compensée par l'intensité de la charge gravitationnelle* $\mathfrak{M}$.

2. Nous avons montré ([5]) que les masses propres m des particules élémentaires s'expriment très simplement par une relation linéaire homogène à trois quanta de masse *leptique* m_l (masse de l'électron), *mésique* m_0 (demi-masse du méson π_+), *barique* m_b (masse moyenne du nucléon) à coefficients n demi-entiers ou entiers (éventuellement nuls)

$$m = n_l m_l + n_0 m_0 + n_b m_b. \tag{6}$$

En outre, les rapports $m_l/m_0 \simeq 1/137$ et $m_b/m_0 \simeq 13{,}4$ reproduisant les constantes sans dimension $e^2/\hbar c$ électromagnétique et $g^2/\hbar c$ « forte » (valeur moyenne), *nous avons suggéré* ([5]) *que les trois quanta de masse* m_l, m_0, m_b *seraient respectivement engendrés par une résonance dans les champs électromagnétique, gravitationnel, mésique,* suivant un processus analogue dans les trois cas et impliquant une même *longueur fondamentale* l telle que

$$c^2 l = \frac{e^2}{m_l} = \frac{\hbar c}{m_0} = \frac{g^2}{m_b} \qquad \left(l = \frac{\hbar}{c m_0} = \frac{e^2}{c^2 m_l}\right); \tag{7}$$

ainsi définie, la constante universelle l (reliée à la masse du méson π à la Yukawa) est juste égale au « rayon classique de l'électron », $2{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm.

Compte tenu de (5), la charge gravitationnelle $\mathfrak{M}$ est liée à la demi-masse m_0 du méson π_+ suivant

$$\mathfrak{M} = c^{\frac{3}{2}} \hbar^{\frac{1}{2}} G^{\frac{1}{2}} l m_0, \qquad \mathfrak{M} \simeq 1{,}7 \cdot 10^{20} m_0. \tag{8}$$

Ainsi, *ayant fait du champ gravitationnel un champ fort, nous le rendons responsable en particulier des masses des mésons* μ *et* π.

Une autre idée importante est impliquée dans ce qui précède : la génération des masses des particules élémentaires par une quantification *sui generis* impliquant le quantum de longueur l, *avec éventuellement la valeur* 0 *du nombre quantique.* Nous pensons que, du fait de la petitesse de $e^2/\hbar c$, ce phénomène échappe aux calculs de renormalisation de masse de la théorie des champs, faits le plus souvent dans le champ électromagnétique.

3. Une difficulté semble *a priori* se présenter dans l'assimilation de G à un « pouvoir inducteur spécifique du vide »; dans l'expression $G\hbar c = 2\pi G^2 \mathfrak{M}^2$ (figurant dans le lagrangien du graviton libre, et aussi dans le commutateur du potentiel gravitationnel) G intervient au carré, ce qui est absolument non classique.

Nous pensons, d'accord avec D. W. Sciama ([6]) *et D. Park* ([7]), *que l'interprétation de* G *est liée à celle du principe de Mach.* D. Park admet que la

constante universelle K impliquée dans la loi d'inertie de Galilée (9_1) représente la valeur du fond non nul du potentiel gravitationnel général :

$$f = Km\gamma, \qquad K = \frac{GM}{c^2 L} = 1; \tag{9}$$

M, « masse totale »; L, « rayon » de l'univers; K est égalée à 1 avec la dimension o par définition classique de l'unité de force. Or, une relation $GM/c^2 L$ = *nombre petit* résulte justement de la plupart des modèles cosmologiques.

A l'appui de cette vue de Sciama et de Park nous avons produit [8] deux autres arguments : la forme même du lagrangien (1); le fait que, compte tenu de (9_2), l'équivalence einsteinienne entre énergie et masse (10_1) se réinterprète en termes d'énergie gravitationnelle potentielle

$$W = c^2 m, \qquad W = \frac{GM}{L} m. \tag{10}$$

Une idée naturelle est alors celle-ci : conservant l'arbitraire classique des trois unités de longueur, temps, masse, redéfinir l'unité d'énergie de manière à remplacer la convention classique

$$GM = c^2 L, \qquad W = c^2 m, \tag{11}$$

par la convention théoriquement plus indiquée

$$G = 1, \qquad W = \frac{M}{L} m. \tag{12}$$

De la sorte, l'apparent paradoxe lié à la présence de G au carré dans $G \hbar c$ disparaît.

(1) O. COSTA DE BEAUREGARD, *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 61-65; *voir* notamment équ. (51) et (61).
(2) W. FRANZ, *Sitz. Math. Abt. Bay. Akad.*, 3, 1935, p. 379.
(3) W. KOFINK, *Ann. Physik*, 38, 1940, p. 583.
(4) O. COSTA DE BEAUREGARD, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1965, § 1.
(5) O. COSTA DE BEAUREGARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 932.
(6) D. W. SCIAMA, *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, 113, 1953, p. 34.
(7) D. PARK, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 16.
(8) O. COSTA DE BEAUREGARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 932.

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur la propagation de la chaleur dans les solides.* Note (*) de M. **René Lucas**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La présente Note a pour objet de montrer pour quelles raisons nous devons réviser certaines des idées de base dans l'analyse de la propagation de la chaleur.

Les conceptions actuelles sur le mécanisme de la propagation de la chaleur dans les solides associent les ondes d'agitation thermique (ondes de Debye de fréquence ν) et les phonons d'énergie $h\nu$.

Pour les valeurs de ν les moins élevées les ondes sont du type ondes élastiques (longitudinales ou transversales) et, dans un milieu isotrope se propagent avec les vitesses

$$V_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \qquad \text{et} \qquad V_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}$$

(λ et μ, modules de Lamé et de Coulomb; ρ, masse spécifique).

Si le milieu est soumis à un gradient de température T, μ et λ dépendant de celle-ci, il est facile de voir que les ondes cesseront généralement d'avoir des trajectoires d'énergie rectilignes.

D'après les données numériques connues pour les métaux, par exemple V_t et V_l décroissent quand la température T s'élève, les quantités $(1/V)(\partial V/\partial T)$ étant de l'ordre de quelques 10^{-4} à quelques 10^{-3} par degré.

Il est possible d'obtenir la forme des trajectoires d'énergie pour ces ondes se propageant dans un milieu où règne un gradient constant de température. Il s'agit de l'étude du mirage des trajectoires d'énergie.

Prenons des axes cartésiens Ox, Oy choisis de telle sorte que la température T ne dépende que de l'ordonnée y (avec $\partial T/\partial y > 0$) l'axe Ox étant tangent en son origine à la trajectoire considérée.

L'équation de la courbure des trajectoires

$$\frac{y''}{(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial E}\frac{\partial T}{\partial n}.$$

(n, direction normale à la trajectoire) conduit à

$$\frac{y''}{1+y'^2} = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial y}.$$

En désignant par R le rayon de courbure minimal de la trajectoire $[1/R = (1/V)(\partial V/\partial T)(\partial T/\partial y)]$ l'intégration fournit

$$\frac{y}{R} = -\operatorname{Log}_e \cos\frac{x}{R}.$$

Il est possible, à l'aide de la courbe d'équation ci-dessus, de tracer les familles de trajectoires d'énergie passant en un point donné du milieu si l'on se fixe les angles α des tangentes à l'origine des diverses trajectoires passant par ce point.

La construction montre que ces trajectoires subissent des mirages faisant dévier la propagation de l'énergie et rabattant celles-ci vers les régions de températures plus élevées. Il y a lieu, bien entendu, de considérer ces trajectoires dans le domaine d'espace qui correspond au libre

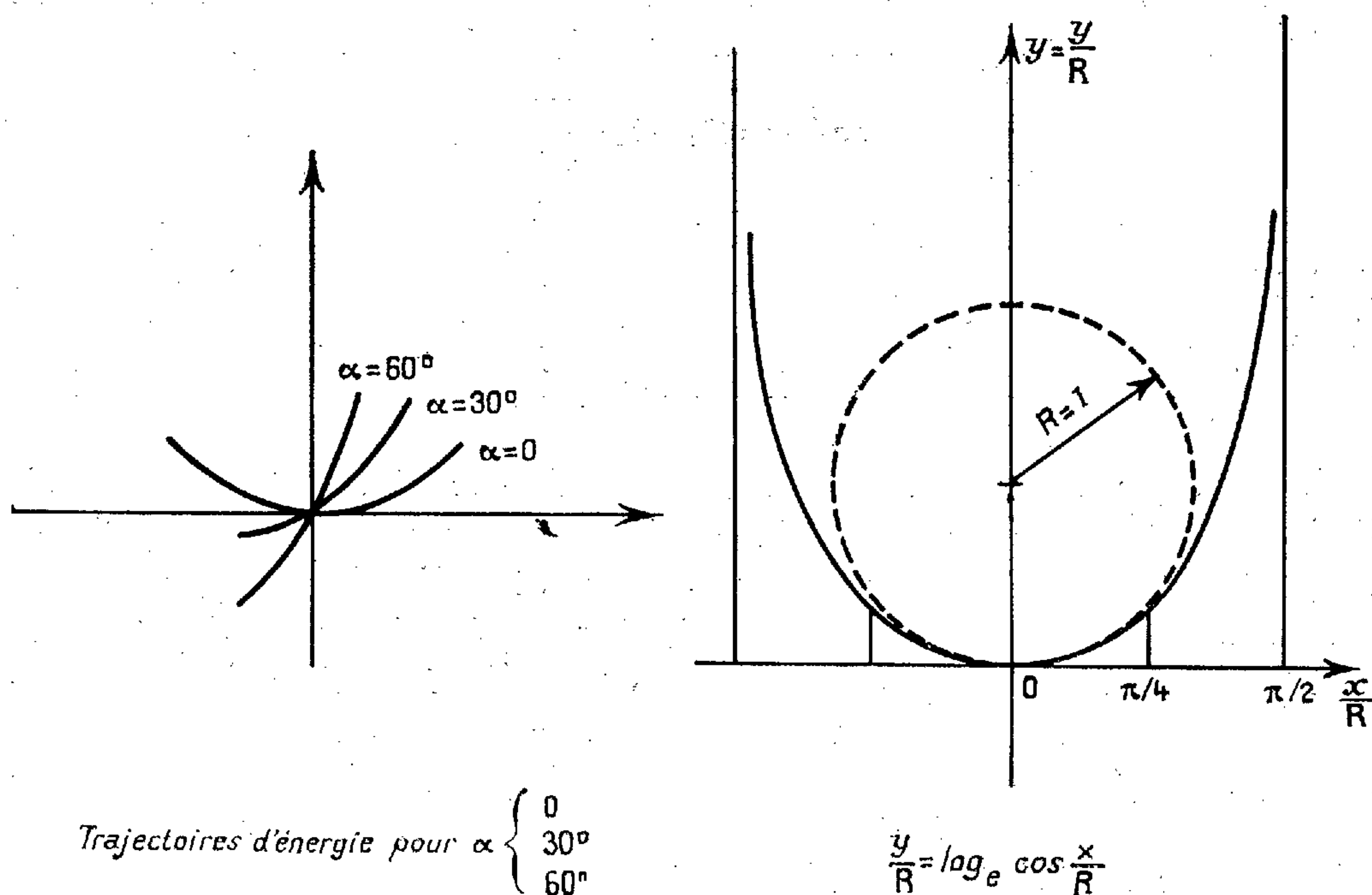


Fig. 1. Fig. 2.

parcours l des ondes ou des phonons; celui-ci est considérable pour les ondes de basses fréquences, et beaucoup plus petit pour les ondes de fréquences élevées. Le rapport l/R joue donc un rôle important.

Pour des gradients de température élevés mais non exceptionnels R peut être de l'ordre de quelques millimètres.

En ce qui concerne les ondes d'agitation thermique de fréquence les plus élevées nous manquons à l'heure actuelle de données expérimentales précises permettant de savoir si ce processus se présente de la même façon.

Toutefois on peut remarquer qu'une circonstance particulière doit avoir comme conséquence de provoquer une rétrodiffusion d'une partie de ces ondes d'agitation thermique. Dans les solides, constitués en règle générale d'assemblage de microcristaux, le milieu cesse d'être homogène et isotrope à l'échelle des plus courtes longueurs d'onde. Il y aura donc diffusion, et en particulier rétrodiffusion pour les ondes se propageant dans un tel milieu.

De toute manière l'analyse précédente montre *qu'à un flux de chaleur* f_1 *dirigé dans le sens des températures décroissantes doit être associé un flux de rétrodiffusion* f_2 *de sens opposé* (avec $f_2 < f_1$).

Pour un milieu indéfini, chacun de ces flux (par unité de surface et de temps) étant proportionnel au gradient $\partial T/dy$ on peut poser

$$f_1 = -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial y}, \qquad f_2 = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial y}$$

avec la convention $f_1 > 0$ dans le sens des températures décroissantes. L'équation de Fourier (problème à une dimension) serait alors

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = (\lambda_1 - \lambda_2) \frac{\partial^2 T}{\partial y^2},$$

la conductibilité usuelle λ étant la différence $\lambda_1 - \lambda_2$. Pour un milieu non limité les conclusions de la théorie de Fourier ne sont pas remises en question; par contre des divergences entre cette théorie et l'analyse précédente se manifesteront aux surfaces frontières qui peuvent faire obstacle à la propagation de f_2.

Supposons par exemple que le corps solide situé du côté $y < 0$ soit limité par le plan $y = 0$ et qu'il reçoive un flux se propageant suivant les $y < 0$. A partir de la surface $y = 0$, dans le solide le flux f_1 se propagera vers $0y < 0$ tandis que le flux f_2 de rétrodiffusion sera *bloqué* par la surface (dont nous supposerons le pouvoir émissif négligeable) et provoquera un échauffement local. On observera donc une surélévation de température, non prévue par la théorie de Fourier, qui tendra à accroître le gradient thermique et à accélérer le processus précédent. L'épaisseur de solide dans lequel s'effectue la conversion du flux f_2 en élévation de température doit être de l'ordre du libre parcours des phonons pour lesquels la rétrodiffusion est la plus importante.

Si, au contraire on suppose que le solide soit situé dans le domaine $y > 0$ et cède de la chaleur en direction de $y < 0$ par un procédé quelconque (rayonnement, convection) en sorte que s'établisse un gradient $\partial T/\partial y > 0$ on peut prévoir le sens des écarts à la loi de Fourier. Les régions voisines de $y = 0$ ne bénéficient plus de l'arrivée du flux f_2 qui circulerait si la région $y < 0$ était occupée par le corps solide avec le même gradient thermique. Il y aura donc un sous-refroidissement dans le voisinage immédiat de la surface frontière.

Les considérations précédentes paraissent susceptibles d'expliquer divers phénomènes (résistance thermique, saut de température à l'interface de deux milieux, etc.) dont l'origine et le mécanisme sont encore peu connus.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

THERMODIFFUSION. — *Coefficient Soret des solutions aqueuses de bromure de potassium à 25° C.* Note (*) de M. **Jacques Chanu** et Mlle **Lydie Mousselin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On expose les résultats de mesures du coefficient Soret effectuées sur des solutions aqueuses Br K à l'aide d'un dispositif optique enregistreur adapté à un montage à gradient vertical précédemment décrit.

La séparation par diffusion thermique des constituants dans les mélanges binaires est un phénomène faible pour la plupart des électrolytes, en solutions aqueuses. Or la connaissance précise du taux de séparation (coefficient Soret) ainsi que celle de ses variations avec la concentration et la température est d'une grande importance notamment sur le plan des investigations théoriques.

Nous nous sommes attachés dans ce travail à évaluer le coefficient Soret, $s_T = - d(\text{Log}\, m)/dT$ (m, molalité; T, température absolue), dans les solutions aqueuses de bromure de potassium à une température moyenne de 25° C et en utilisant le dispositif à gradient thermique vertical (montage à effet Soret pur). Remarquons que ce dernier laisse subsister une légère incertitude dans le repérage du début du phénomène, comme on l'a souligné récemment [1]. Par contre, il se prête mieux à une interprétation directe et claire des documents expérimentaux. Nous avons appliqué la méthode interférométrique basée sur le principe des franges de Young-Rayleigh et mise au point précédemment [2]. Dans celle-ci, le gradient de molalité $\partial m/\partial z$ qui se forme au cours de l'effet Soret, se déduit de la mesure de la variation de la différence de marche entre deux pinceaux de lumière monochromatique qu'on fait interférer après leur traversée horizontale à deux niveaux différents de la solution en expérience. Le phénomène se traduit alors par un déplacement du système des franges qu'ils forment, déplacement qu'on rend sensible en le transformant en une modulation du flux lumineux reçu par un photomultiplicateur. La réponse de ce dernier, injectée dans un galvanomètre s'inscrit graphiquement à l'aide d'un suiveur de spot. Les enregistrements obtenus sont du type de celui donné par la figure 1 où l'on remarquera les deux échelles des temps utilisées, l'une pour la mise en température, l'autre pour le phénomène lui-même.

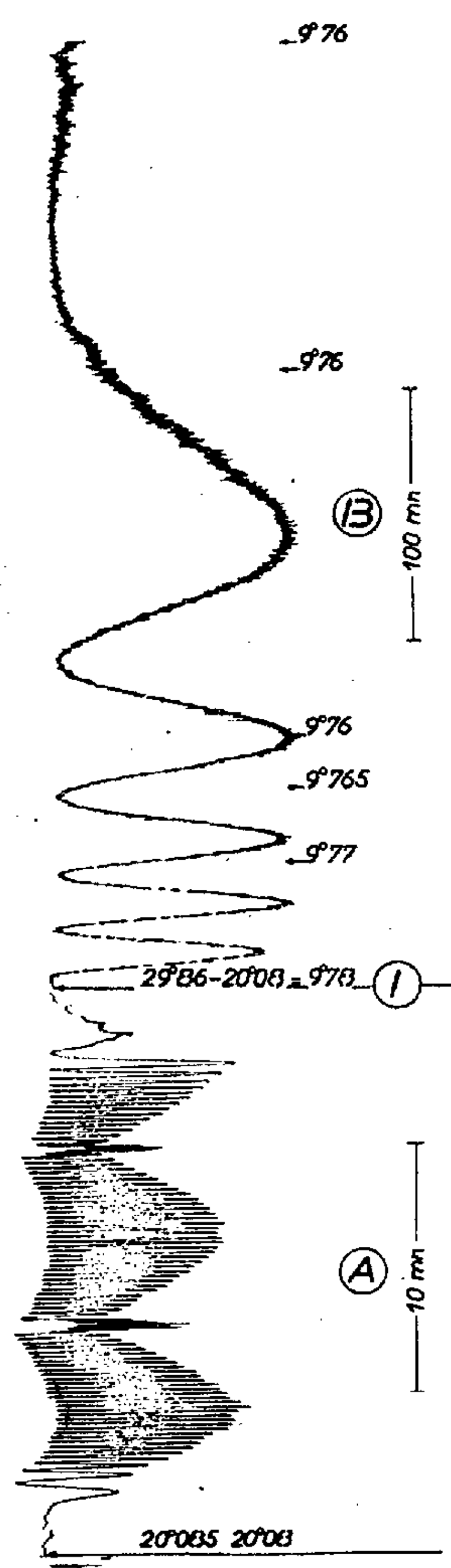
Cette méthode offre des avantages certains; c'est la plus précise, la plus fidèle et elle n'apporte au phénomène qu'un minimum de perturbations (la lumière ne transmettant à la solution qu'une énergie négligeable). Mais son défaut fondamental est de présenter une sensibilité décroissant rapidement avec la concentration, ce qui la rend inutilisable pour les solutions diluées lorsque le coefficient Soret est faible [4]. C'est

pourquoi la gamme de concentrations explorées ici s'étend entre les normalités 0,5 et 3.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour le coefficient Soret s_T ainsi que pour l'entropie de transfert globale molaire de l'électrolyte

$$\tilde{S}_{Br^-} + \tilde{S}_{K^+} - \frac{M}{M_{H_2O}} \tilde{S}_{H_2O} = -\left(1 + \frac{Mm}{1000}\right) \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial m} \frac{dm}{dT},$$

où $\tilde{S}_i$ est l'entropie de transfert molaire de i de masse moléculaire M_i et $\tilde{\mu}$ le potentiel chimique molaire du sel de masse moléculaire M.



Région A : Établissement du gradient de température.
» B : Effet Soret.
» I : Changement de l'échelle des temps.

Les valeurs expérimentales ont été extrapolées pour t infini suivant une méthode déjà utilisée [3] qui permet le calcul de la constante de diffusion D. Cette dernière est en accord valable avec les données des tables.

Coefficient Soret et entropie de transfert globale de Br K *à* 25° C.

N (20° C).	*m*.	$\bar{T}$ (°C).	s_T (°C^{-1}).	$\tilde{S}_{Br^-} + \tilde{S}_{K^+} - \frac{M}{M_{H_2O}} \tilde{S}_{H_2O}$ (joules.°C^{-1}).
0,5	0,5096	24,90	0,386.10^{-3}	1,828
1,0	1,0384	24,97	0,633 »	3,229
1,5	1,588	24,97	0,914 »	5,134
2,0	2,159	24,97	1,157 »	7,098
2,5	2,757	25,00	1,372 »	9,286
3,0	3,378	24,95	1,548 »	11,495

On remarquera qu'à concentration égale le coefficient Soret est plus élevé pour Br K que pour Cl K [3]. D'autre part, le sens de sa variation est inverse de ce qu'elle est dans le domaine des faibles concentrations [4]. Il semble bien qu'on assiste pour Br K comme pour la plupart des sels à un minimum de la fonction $s_T(m)$ à T constant pour une valeur de m à déterminer dans le domaine des concentrations moyennes (voisines de 0,5).

(*) Séance du 30 janvier 1961.

[1] *Voir* par exemple : J. N. AGAR et J. C. R. TURNER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 255, 1960, p. 307.

[2] J. CHANU et F. PARRA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1610.

[3] J. CHANU, *Thèse*, Paris, 1957.

[4] Seules les méthodes électrochimiques, moins précises en général, semblent alors applicables [1], [3].

MAGNÉTISME. — *Magnétorésistance des lames minces de nickel : effet longitudinal.* Note (*) de M. **Guy Goureaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Poursuivant l'étude des propriétés électriques et magnétiques des lames minces de nickel j'ai mesuré, à l'aide du dispositif expérimental déjà décrit ([1]), ([2]), le comportement de la résistance électrique de ces lames dans un champ magnétique longitudinal : le champ est dans le plan de la lame, le courant de mesure lui est parallèle.

Les mesures ont été faites en fonction du champ, de l'épaisseur des couches, et de la température. Les dépôts ont été obtenus par évaporation thermique sous vide élevé (10^{-6} mm Hg) puis longuement recuits à des températures ($\simeq 420^{\circ}$ C) nettement supérieures au point de Curie ferromagnétique des dépôts ([2]).

A la température ambiante, la magnétorésistance longitudinale est positive, elle devient négative au voisinage de la température de Curie ferromagnétique.

Les résultats sont les suivants :

— Pour chaque épaisseur étudiée, l'effet n'est pas modifié lorsque la fréquence du courant d'alimentation varie de quelques hertz à 10 000 Hz.

— Quelle que soit l'épaisseur, $\Delta R/R$ est indépendant du rapport L/l des dimensions de la lame, L étant parallèle à la direction du champ appliqué et du courant (étude effectuée pour $1/4 < L/l < 4$).

— $\Delta R/R$ est indépendant de la densité de courant dans les dépôts d'épaisseur supérieure à 200 Å. Pour les épaisseurs inférieures, $\Delta R/R$ croît faiblement avec le courant et tend rapidement vers un palier qui est atteint pour les densités de courant couramment utilisées.

— A la température ambiante et pour toutes les épaisseurs, les cycles sont semblables à celui que présente la lame de 830 Å (*fig.* 1). L'influence de l'épaisseur se manifeste par la décroissance continue de $\Delta R/R$ avec cette dernière. On trouve encore ces cycles pour les épaisseurs de l'ordre de 70 Å. Il ne semble pas qu'une loi simple relie les épaisseurs des dépôts à l'aire de leurs cycles qui décroît rapidement avec l'épaisseur.

— En fonction de la température, la forme et l'aire des cycles évoluent comme le montre la figure 1 (tracée pour une lame de 830 Å). On observe que ces cycles s'évanouissent très rapidement et disparaissent à une température relativement basse.

Sur la figure 2 est représentée la variation de $\Delta R/R$ en fonction de la température pour un champ donné. On remarque que la disparition du cycle, donc de l'hystérésis de la magnétorésistance, correspond sensiblement au changement de signe de $\Delta R/R$ et que le franchissement de la

température de Curie ferromagnétique T_f, met en évidence une « anomalie » dans la courbe $\Delta R/R = f(T)$.

— J'ai tracé (*fig.* 3) la variation de $\Delta R/R$ en fonction de l'épaisseur. Au-dessus de 300 Å, le phénomène atteint sa valeur maximale alors qu'il devient très faible en dessous de 50 Å.

L'ensemble de ces résultats montre que toutes les lames étudiées se comportent comme des échantillons ferromagnétiques polycristallins, l'influence de l'épaisseur ne se manifeste que pour les épaisseurs inférieures à 300 Å. Toutes les lames sont formées de domaines, en particulier les

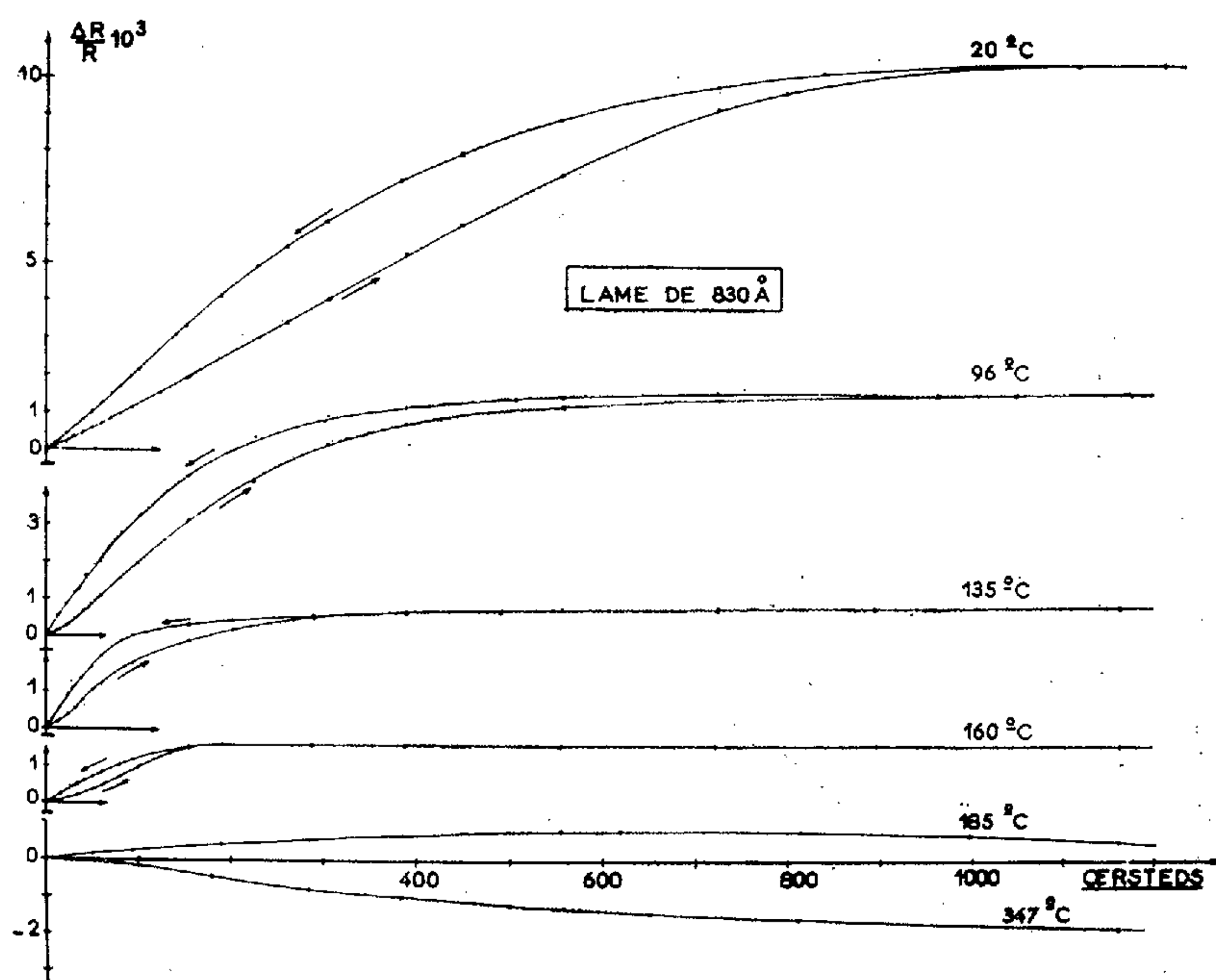


Fig. 1.

films les plus minces paraissent être constitués d'une mosaïque de domaines plans séparés par des parois perpendiculaires au plan des lames [c'est-à-dire parallèles à la direction de facile aimantation selon MM. L. Néel et C. Kittel (3)].

Contrairement à certains auteurs (4), j'ai pu mettre en évidence l'existence d'un champ coercitif important. Ceci, sans doute, tient au fait que les lames sont minutieusement recuites, ce qui diminue les tensions internes donc aussi le champ coercitif. D'autre part, les imperfections cristallines sont atténuées : le recuit favorise en effet un regroupement des cristallites et uniformise l'épaisseur (phénomène qui est d'autant plus sensible que l'épaisseur est plus faible).

Dans le cas où le champ appliqué est dans le plan de la lame, la variation de l'aimantation se ferait par déplacement des parois, d'où un faible champ coercitif, ce que vérifie l'expérience. Cette configuration des

domaines entraînerait, pour un champ appliqué perpendiculaire au plan de la lame, un champ coercitif important ([1]), ([2]).

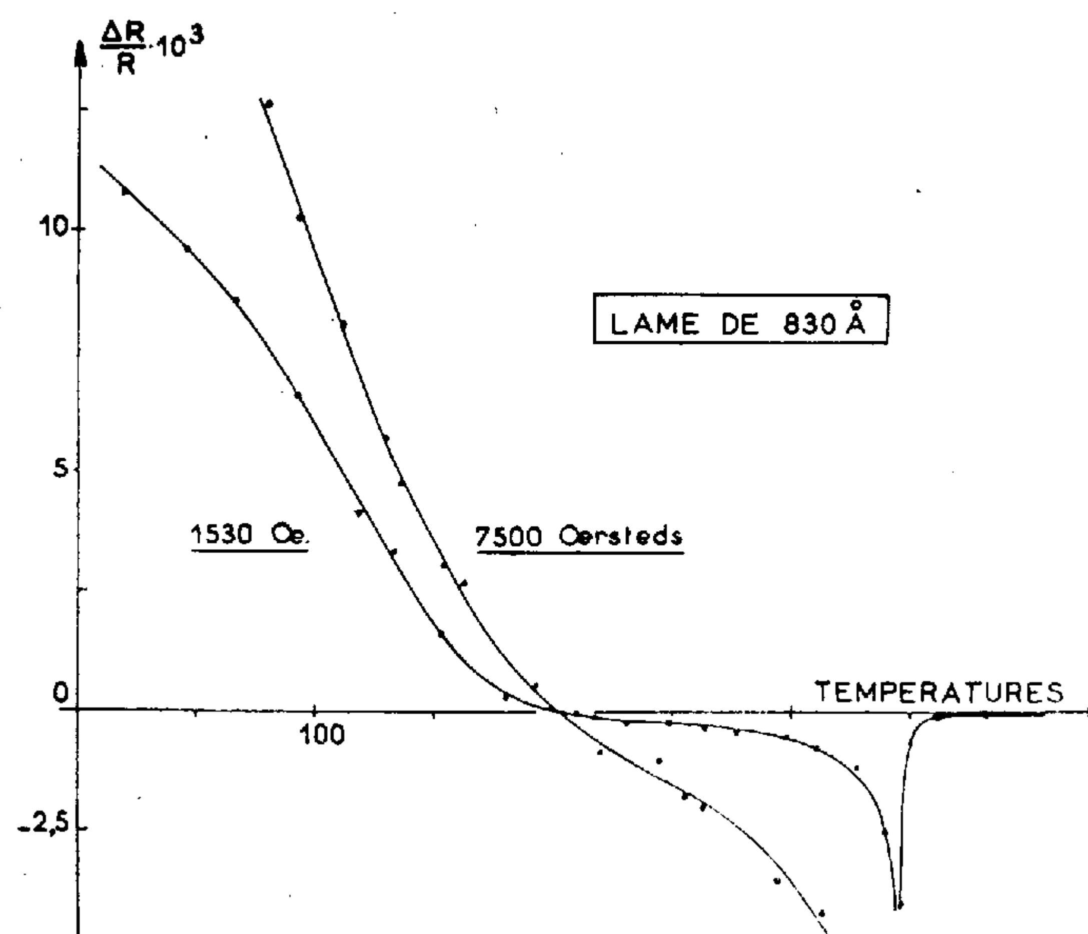


Fig. 2.

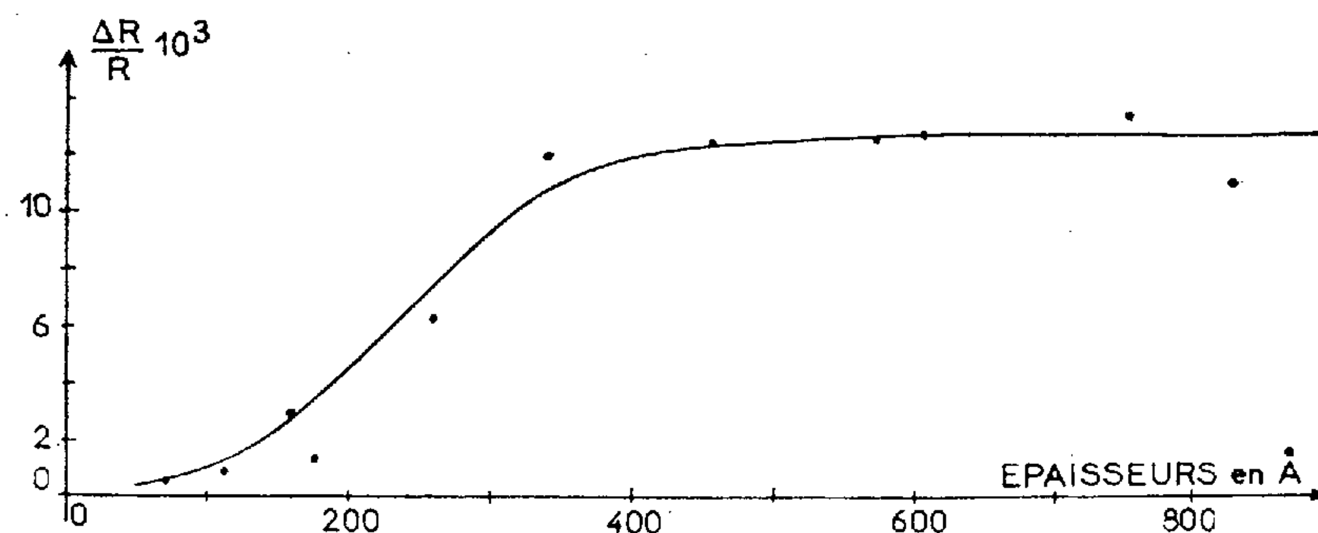


Fig. 3.

Enfin on remarque que les températures de Curie T_f déterminées par cette méthode sont supérieures à celles déduites de l'étude des propriétés électriques des dépôts, du coefficient de température en particulier ([2]), ([5]). Ceci confirme les résultats de K. Kuwahara ([6]) ainsi que mes travaux antérieurs ([2]).

(*) Séance du 30 janvier 1961.

([1]) G. Goureaux et A. Colombani, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4310.
([2]) G. Goureaux, *Thèse*, Caen, 1960.
([3]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 250; C. Kittel, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 965.
([4]) T. Rappeneau, *Thèse*, Paris, 1958; L. Reimer, *Z. Natur.*, 1957, p. 550 et 558.
([5]) G. Goureaux et A. Colombani, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 740 et 1979.
([6]) K. Kuwahara, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 1247.

(Laboratoire de Physique des Couches minces, Faculté des Sciences, Caen.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Diffusion multiple cohérente de la lumière de résonance optique du niveau 6^3P_1 du mercure en champ magnétique fort.* Note (*) de M. **Alain Omont**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On donne les résultats du calcul des temps d'emprisonnement des photons de résonance optique, et de la forme de la raie de résonance magnétique, en montrant l'influence de la diffusion multiple sur l'évolution de la matrice densité du système des N atomes de la vapeur.

Les propriétés de cohérence du phénomène de diffusion multiple des photons de résonance optique de l'atome de mercure (raie 2 537 Å) ont fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux ([1]), ([2]) et théoriques ([2]). Les études correspondantes ont été effectuées en champ « faible », dans des conditions où la séparation des composantes Zeeman de la raie 2 537 Å étaient petites par rapport à la largeur Doppler de la raie.

Dans ce cas, une composante π (ou σ) émise par un atome A peut exciter une composante σ (ou π) d'un atome B. Le phénomène de diffusion multiple est très complexe, mais garde un certain caractère d'isotropie; par exemple, il existe un coefficient d'absorption unique pour les composantes π et σ et il ne dépend pas de la direction joignant les atomes A et B. On trouve ([2]) qu'à cause de ce caractère, le calcul des moyennes à effectuer sur l'ensemble des atomes peut être mené directement jusqu'au bout moyennant certaines approximations, et conduit à des résultats particulièrement simples.

Nous avons repris cette étude dans les conditions d'un champ fort (composantes Zeeman séparées). La diffusion multiple s'effectue alors de façon complètement indépendante pour chaque composante Zeeman. Mais cette simplification est compensée par ses caractères d'anisotropie ([3]).

Nous donnons ici les résultats du calcul, présenté par ailleurs ([4]), qui a été fait à partir de la théorie de l'électrodynamique quantique en utilisant le formalisme et les méthodes mises au point par J. P. Barrat ([2]). Les notations employées sont celles de la référence ([2]). Nous nous sommes limité au cas d'un isotope *pair* du mercure.

On désigne par ρ la matrice densité représentant l'ensemble des atomes dans l'état excité placés dans un champ statique H_0 (fréquence de Larmor ω_0) et en présence d'un champ de radiofréquence H_1 de pulsation ω perpendiculaire à H_0. On se place dans le référentiel tournant associé à H_1. L'équation d'évolution à laquelle on parvient finalement a la forme

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\Gamma\rho - i\,[\mathcal{H}, \rho] + \Gamma \int_{\Sigma} \frac{d\vec{R}_{BA}}{R_{BA}^2} P(\vec{R}_{BA})\,\rho\,P(\vec{R}_{BA}) + p N \rho_0,$$

Γ est l'inverse de la durée de vie τ.

Le premier terme représente le retour des atomes à l'état fondamental par émission spontanée.

Le deuxième représente l'action cohérente du champ de radiofréquence H_1. $\mathcal{H}$ est égal à

$$\mathcal{H} = (\omega_0 - \omega)\, J_z + \gamma H_1 J_x$$

(le moment cinétique du niveau est $\vec{J}$, et son rapport gyromagnétique γ).

Le troisième terme représente la contribution de la diffusion multiple. Il a un module inférieur au premier et a le *signe* opposé. C'est ce terme, par suite, qui est à l'origine de l'existence des temps d'emprisonnement (éléments diagonaux de ρ) et des temps de cohérence (éléments non diagonaux) : il permet d'expliquer les phénomènes d'affinement des raies de résonance magnétique. La matrice P rend compte de l'émission d'un photon par l'atome A, son absorption par l'atome B et de l'absorption de la vapeur sur le rayon vecteur $\vec{R}_{BA}$. On fait l'hypothèse que l'intégrale est étendue à la sphère Σ centrée en B et de rayon L (paramètre de l'ordre des dimensions de la cellule).

Dans le cas présent (en champ fort) la matrice P est *diagonale;* ce n'est pas le cas en champ faible ([2]). (On trouve dans ce dernier cas un couplage par diffusion multiple entre ρ_{ij} et $\rho_{i'j'}$ si $i - j = i' - j'$). Ce fait traduit la plus grande simplicité de la diffusion multiple en champ fort. Par contre les intégrales correspondantes ne sont plus calculables.

Le quatrième terme représente l'excitation extérieure.

On peut interpréter la somme du premier et du troisième terme comme un terme de relaxation.

Pour les termes diagonaux, on trouve des temps d'emprisonnement différents : T_0 pour les photons π, correspondant au sous-niveau $m = 0$ et T_1 pour les photons σ, correspondant aux sous-niveaux $m = \pm 1$. Leur valeur est

$$\frac{1}{T_0} = \Gamma_0 = \frac{3}{4}\Gamma \int_{\sigma}^{\pi} \sin^3\theta \, e^{-2\mathrm{KNL}\sin^2\theta}\, d\theta,$$

$$\frac{1}{T_1} = \Gamma_1 = \frac{3}{4}\Gamma \int_{\sigma}^{\pi} \frac{1+\cos^2\theta}{2}\, e^{-2\mathrm{KNL}\left(\frac{1+\cos^2\theta}{2}\right)} \sin\theta \, d\theta,$$

N est le nombre d'atomes par centimètre cube et 2KN le coefficient d'absorption de la vapeur en champ faible.

Ces temps tendent vers l'infini avec N, mais moins vite qu'en champ faible.

Pour les termes non diagonaux, on trouve de même des temps de cohérence T_{01} et $T_{+1,-1}$ (on trouve en fait que $T_{+1,-1} = T_1$).

La forme de raie s'obtient en écrivant qu'en régime stationnaire

$\partial\rho/\partial t = 0$. Si l'on excite la vapeur avec la composante π, et qu'on mesure l'intensité σ réémise, le signal obtenu est proportionnel à

$$\rho_{11} = \frac{\frac{pN}{\Gamma_0} b^2[\Gamma_{01}(\Gamma_1^2 + 4a^2) + b^2\Gamma_1]}{\Gamma_1[(b^2 - 2a^2 + \Gamma_1\Gamma_{01})^2 + a^2(\Gamma_1 + \Gamma_{01})^2 + b^2\left(1 + 2\frac{\Gamma_1}{\Gamma_0}\right)[\Gamma_{01}(\Gamma_1^2 + 4a^2) + b^2\Gamma_1]}$$

$$(a = \omega_0 - \omega;\ b = \gamma H_1).$$

La forme de raie en champ faible [analogue à ce qu'elle est en l'absence de diffusion multiple (²)] est beaucoup plus simple que la forme précédente.

On trouve facilement que la largeur de raie extrapolée aux valeurs nulles de H_1 est $\Delta\omega = 2/T_{01}$.

Aux fortes densités de vapeurs (N grand), cette valeur tend vers $(2\Gamma)\ 0{,}12$ alors que l'expression correspondante en champ faible est $(2\Gamma)\ 0{,}3$; l'affinement est donc plus prononcé en champ fort.

L'effet d'affinement a été observé expérimentalement dans un champ de 1170 gauss correspondant à une fréquence de transition de 2 440 mc/s. Aux faibles tensions de vapeur ($N < 10^{13}$) l'accord avec les formules théoriques est bon, mais lorsque N croît, on est loin d'atteindre la limite théorique précédente. Nous n'avons pu déterminer avec certitude l'origine de la différence. Cependant, elle n'est pas surprenante, les conditions expérimentales ne remplissant plus alors les hypothèses du calcul.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(¹) M. A. Guiochon, J. Blamont et J. Brossel, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 99.

(²) J. P. Barrat, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 633 et 657; J. P. Barrat, Microfilm C.N.R.S., nº 38.808 (centre de documentation C. N. R. S., 13, quai Anatole-France, Paris, 7ᵉ).

(³) A. Omont et J. Brossel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 710.

(⁴) A. Omont, *Thèse*, 3ᵉ *cycle*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Physique, E. N. S., 24, rue Lhomond, Paris, 5ᵉ.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la diversité d'aspect des courbes de sensibilité spectrale de photoconductivité de cristaux de sulfure de cadmium pur. Influence de l'épaisseur du cristal.* Note (*) de MM. **Edmond Grillot, Evgueni F. Gross**, Mme **Marguerite Bancie-Grillot** et M. **Boris Novikov**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie ici l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la structure de la courbe de photoeffet interne à 77° K de cristaux de sulfure de cadmium très pur préparé par sublimation avec fort gradient de température.

La sensibilité spectrale de photoconductivité de cristaux de sulfure de cadmium très pur, au voisinage de la limite d'absorption fondamentale, a déjà fait l'objet de nombreux travaux qui ont montré une grande diversité d'aspect des courbes représentant ce phénomène. En particulier, deux d'entre nous ont observé depuis 1956 ([1]), ([4]) qu'à 77° K, la courbe de sensibilité spectrale du photocourant présente une structure fine liée aux raies d'absorption qu'ils ont attribuées à l'exciton. De plus, cette structure est considérablement influencée par l'orientation du plan de polarisation de la lumière excitatrice par rapport aux directions cristallographiques. Plus récemment, Boer et Gutjar ([2]) ont établi que cette structure dépend aussi de la tension appliquée, ainsi que de l'« état réel du réseau » qu'ils modifiaient par action mécanique ou irradiation X.

Des recherches antérieures, effectuées par ailleurs par deux d'entre nous sur la fluorescence à basse température du sulfure de cadmium pur ([3]) ont montré que des monocristaux préparés par différentes méthodes présentent également des « états de réseau » très dissemblables. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier comparativement leur sensibilité spectrale de photoconductivité.

Toutes ces mesures ont été effectuées à l'aide de l'appareil précédemment décrit ([4]). Les cristaux, refroidis à 77° K, ont été irradiés, soit en lumière ordinaire, soit en lumière polarisée. A cette température, tous les échantillons de sulfure de cadmium pur étudiés avaient une forte résistivité dans l'obscurité (environ 10^{10} Ω-cm); mais ils manifestaient en même temps une grande photosensibilité.

Ces études nous ont permis de mettre en évidence que la courbe de sensibilité spectrale de photoconductivité du sulfure de cadmium pur à 77° K dépend non seulement de l'état de polarisation de la lumière mais aussi, d'une part de l'épaisseur du cristal et d'autre part de son mode de préparation. Cependant, en dépit de cette diversité d'aspect, nos résultats montrent l'existence de certains niveaux d'énergie qui se manifestent comme une propriété fondamentale du réseau de greenockite. La présente Note a plus spécialement pour objet l'étude de l'influence de l'épaisseur

du cristal; dans une très prochaine publication seront également précisées les influences des deux autres facteurs cités ci-dessus.

L'une des sortes d'échantillons examinés avait été préparée par sublimation avec croissance des cristaux à température aussi basse que possible. C'est sur ceux-ci qu'en 1956 deux d'entre nous ont découvert ([5]) une

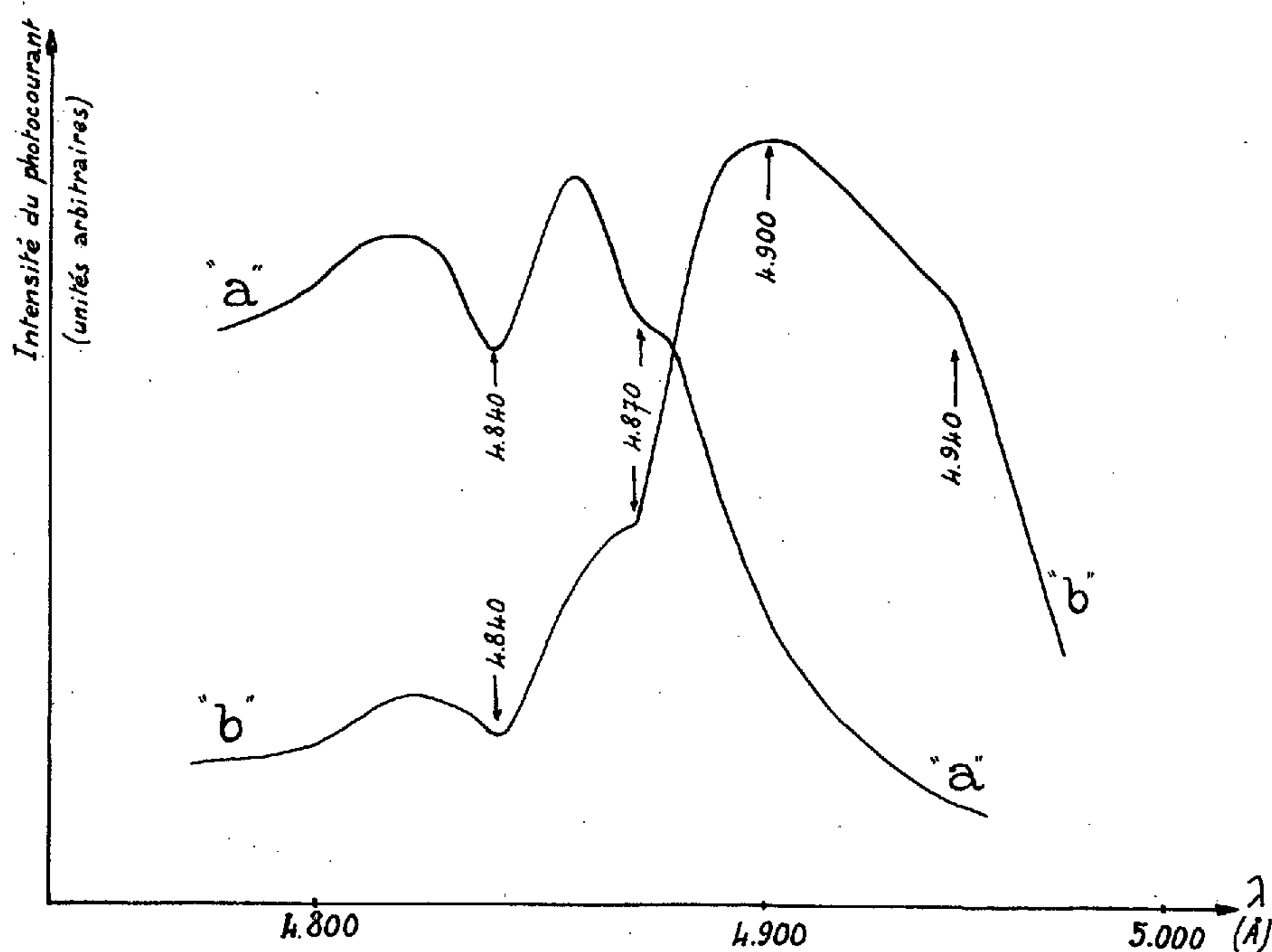


Fig. 1.

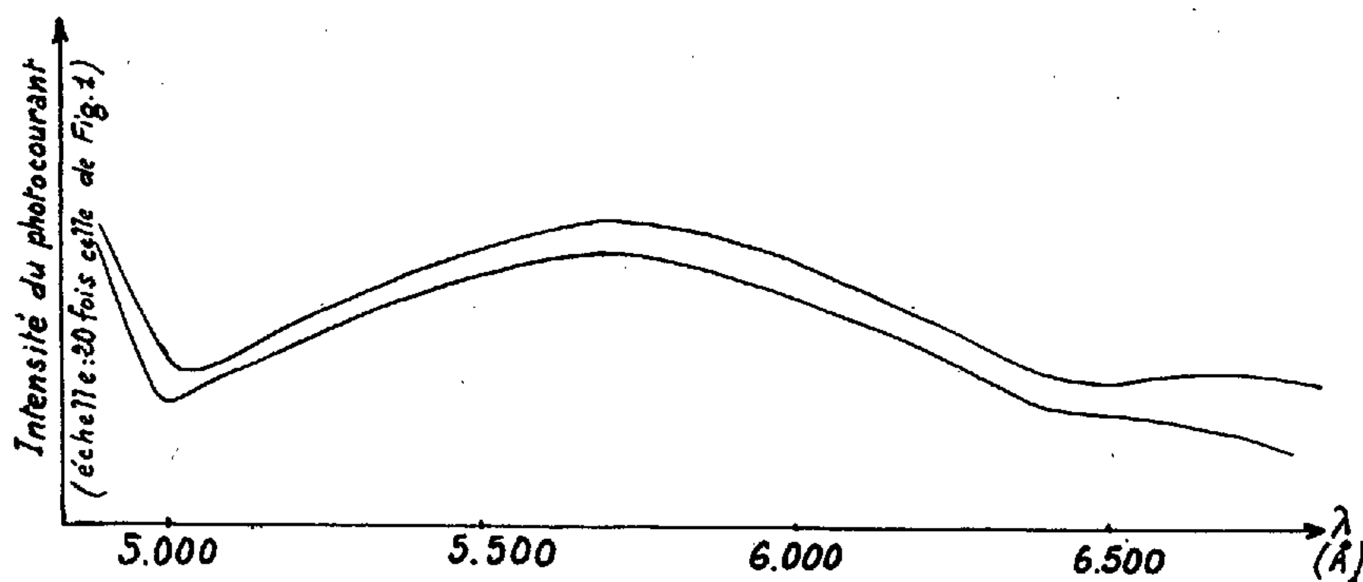


Fig. 2.

fluorescence à 20 et 4° K de caractère exceptionnel qu'ils attribuèrent à l'annihilation d'excitons. Ultérieurement, ces mêmes cristaux nous ont servi à préciser ensemble la polarisation de cette émission et sa comparaison avec l'absorption ([6]), ainsi que l'influence d'un champ magnétique intense sur ces phénomènes ([7]).

Les courbes *a* et *b* de la figure 1 représentent la sensibilité spectrale de photoconductivité à 77° K de deux tels cristaux, d'épaisseurs respectives

environ 80 et 500 μ, éclairés en lumière non polarisée. Leur grande différence d'aspect met en évidence l'importance de l'épaisseur du cristal. Cependant, il convient de remarquer que certains de leurs accidents ont même position spectrale : minimums à 4 840 Å (très voisin de la limite d'absorption fondamentale à 4° K) et inflexions à 4 870 Å. Dans le cristal de 80 μ d'épaisseur l'intensité du photocourant est maximale pour $\lambda = 4\,856$ Å et décroît rapidement au-delà de 4 870 Å. Au contraire dans l'autre, plus de six fois plus épais, la contribution des radiations d'un peu plus grande longueur d'onde, davantage absorbables, devient plus importante et même prépondérante : maximum vers 4 900 Å et brusque décroissance à partir seulement de 4 940 Å.

Dans ces cristaux, une légère sensibilité photoconductrice s'est également révélée entre 5 000 et 6 400 Å (maximum vers 5 700 Å) : elle est représentée dans la figure 2, à une échelle d'ordonnées 20 fois plus grande que dans la figure 1.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) E. F. Gross, A. A. Kaplianski et B. V. Novikov, *J. Tekh. Fiz. U. R. S. S.*, 26, 1956, p. 913; E. F. Gross et B. V. Novikov, *J. Tekh. Fiz. U. R. S. S.*, 28, 1958, p. 782 et *J. Tverd. telo U. R. S. S.*, 1, 1959, p. 1882.

(2) K. W. Boer et H. Gutjar, *Z. Physik*, 152, 1958, p. 203.

(3) E. Grillot, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 671; E. Grillot et M. Bancie Grillot, *Festkörperphysik und Physik der Leuchtstoff*, Akad. Verlag Berlin, 1958, p. 226 et *Izvestia Akad. Sc. U. R. S. S.* (ser. phys.), 22, 1958, p. 1356.

(4) E. F. Gross et B. V. Novikov, *J. Tverd. telo U. R. S. S.*, 1, 1959, p. 357.

(5) E. Grillot, M. Bancie-Grillot, P. Pesteil et A. Zmerli, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1794.

(6) M. Bancie-Grillot, E. F. Gross, E. Grillot et B. S. Razbirine, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 86 et *J. Opt. i Spektrosc. U. R. S. S.*, 6, 1959, p. 707.

(7) E. F. Gross, E. Grillot, B. P. Zakhartchenia et M. Bancie-Grillot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 213 et *J. Opt. i Spektrosc.*, 6, 1959, p. 707.

(Faculté des Sciences de l'Université de Paris et Faculté de Physique de l'Université de Léningrad.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'association iode—N-éthylpyrrolidone par spectrophotométrie dans l'infrarouge.* Note de MM. **Jean Néel** et **Bernard Sébille**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre d'absorption infrarouge de la N-éthylpyrrolidone en solution dans le tétrachlorure de carbone, dans la région voisine de 6 μ est modifié par addition d'iode. La bande $\rangle$C=O amide (1 693 cm^{-1}) est progressivement remplacée par une absorption caractéristique de la même fonction liée à l'iode (1 650 cm^{-1}). La réaction est bimoléculaire. La constante de dissociation du complexe a été déterminée.

Nous avons précédemment attiré l'attention sur l'évolution du spectre ultraviolet des solutions aqueuses iodo-iodurées consécutive à l'addition de polyvinylpyrrolidone ([1]). Bien que les résultats obtenus nous aient conduits à soupçonner l'existence d'un complexe entre ce polymère et l'élément minéral, ces études ne nous avaient pas permis de préciser la nature exacte de l'interaction qui s'exerce entre ces deux constituants, la polyvinylpyrrolidone absorbant très peu dans l'ultraviolet.

Au contraire, la transparence de l'iode dans l'infrarouge est favorable à l'étude des modifications que sa présence apporte au spectre d'absorption des dérivés de la pyrrolidone dans ce domaine de fréquences. Pour des raisons de solubilité dans les solvants utilisables en spectrophotométrie infrarouge (tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone), nous avons été amenés à remplacer le polymère par la N-alcoylpyrrolidone dont la structure est la plus proche de celle du motif monomère qui le constitue, à savoir par la N-éthylpyrrolidone.

L'addition progressive d'iode à une solution de ce composé dans le tétrachlorure de carbone provoque une diminution régulière de l'absorption à 5,905 μ (1 693 cm^{-1}) attribuée au groupement $\rangle$C=O amide du cycle et l'apparition d'une nouvelle bande d'intensité complémentaire dont le maximum est situé à 6,06 μ (1650 cm^{-1}). En opérant avec une concentration fixe en N-éthylpyrrolidone, les spectres obtenus présentent un point isobestique (*figure*). La nouvelle absorption qui se manifeste peut donc être considérée comme caractéristique du groupement $\rangle$C=O lié à l'iode et il y a toutes raisons de penser que ce groupe est également responsable de l'association iode-polyvinylpyrrolidone.

Les spectres obtenus permettent l'étude quantitative de l'équilibre qui s'établit entre la N-éthylpyrrolidone et l'élément minéral. Un étalonnage préalable de la densité optique des solutions binaires éthylpyrrolidone-tétrachlorure de carbone montre que la loi de Beer est vérifiée

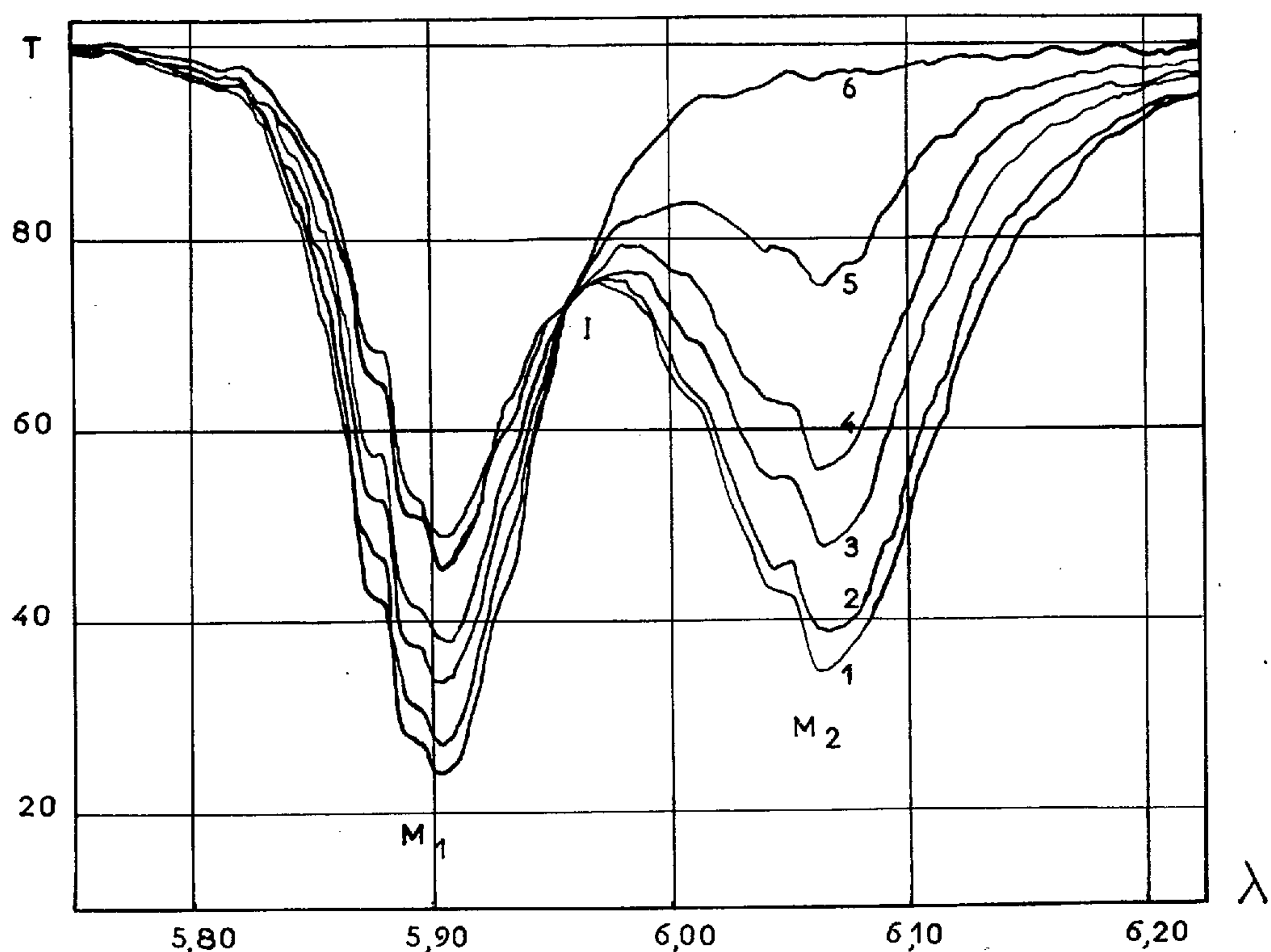
$$D_{1693} = \varepsilon_{1693}\, lc,$$

D_{1693}, densité optique de la solution par rapport au tétrachlorure pur à la fréquence 1 693 cm^{-1};

l, épaisseur de la cuve en centimètres;

c, concentration en mole de N-éthylpyrrolidone par centimètre cube :

$$\varepsilon_{1693} = 974\,000.$$



Spectres d'absorption des solutions de N-éthylpyrrolidone et d'iode dans le tétrachlorure de carbone.
Abscisses : longueur d'onde en microns. Ordonnées : transmission en pour-cent.
Concentration totale en N-éthylpyrrolidone constante ($C = 6,30.10^{-3}$ moles/l).
Concentration en iode :
(1) $10,24.10^{-2}$ moles I_2 par litre;
(2) $8,77.10^{-2}$ »
(3) $5,62.10^{-2}$ »
(4) $3,79.10^{-2}$ »
(5) $2,82.10^{-2}$ »
(6) N-éthylpyrrolidone seule.

Pour chaque équilibre réalisé, la densité optique D_{1693} permet d'évaluer la concentration en N-éthylpyrrolidone libre et, par différence, celle du complexe. En admettant que la coloration violette des solutions est une preuve de l'existence de l'iode en solution sous la forme diatomique I_2 [2], la concentration moléculaire en iode libre peut être déduite. Nous avons pu alors vérifier (tableau) l'invariance du rapport

$$K = \frac{[\text{Éthylpyrrolidonne}]}{[\text{Complexe}]} \times [I_2].$$

Première série expérimentale :

Concentration totale en N-éthylpyrrolidone : 6,30.10⁻³ moles/l.

Expérience n°	Concentration totale de l'iode dissous en moles I_2/l ($\times 10^2$).	Concentration en N-éthyl-pyrrolidone libre en moles/l ($\times 10^3$).	Concentration du complexe en moles/l ($\times 10^3$).	Concentration de l'iode libre en moles I_2/l ($\times 10^2$).	Constante de dissociation du complexe à 20° : $K_1 \times 10^2$.	Constante de dissociation du complexe à 20° : p_{K_1}.
1.......	10,24	3,15	3,15	9,93	9,9	1,00
2.......	8,77	3,45	2,85	8,49	10,3	0,99
3.......	5,62	4,35	1,95	5,42	12,1	0,92
4.......	3,79	4,80	1,50	3,64	11,6	0,94
5.......	2,82	5,75	0,55	2,77	28,9	0,54

Deuxième série expérimentale :

Concentration totale en N-éthylpyrrolidone : 4,20.10⁻³ moles/l.

6.......	7,67	2,45	1,75	7,50	10,5	0,98
7.......	5,19	2,97	1,23	5,07	12,2	0,92
8.......	2,41	3,70	0,50	2,36	17,4	0,76

Remarques. — 1. Les essais 5 et 8 conduisent à des résultats entachés d'une erreur importante parce que la faible concentration du complexe est déterminée par différence entre deux grands nombres.

2. Les deux bandes caractéristiques dont l'évolution est étudiée se chevauchant partiellement, l'incertitude sur la constante d'équilibre est de l'ordre de 15 %.

Sa valeur moyenne est égale à 0,11 à 20° C. Les résultats obtenus permettent d'affirmer que la réaction est bimoléculaire mais n'excluent pas la possibilité d'une fixation de molécules d'iode éventuellement plus condensées I_n.

(1) J. Néel et B. Sébille, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 405.
(2) F. H. Getman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2883.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action du champ magnétique sur la formation des ions négatifs moléculaires d'hydrogène et d'oxygène.* Note (*) de MM. **Théodore V. Ionescu** et **Octave C. Gheorghiu**, transmise par M. Horia Hulubei.

Dans maintes occasions, on a montré que, dans l'espace de Faraday d'une décharge électrique en courant continu, celle-ci engendre, dans l'hydrogène et l'oxygène des ions moléculaires négatifs ([1]), ([2]).

Le rayon de giration de l'électron attaché est une fonction du nombre quantique K de rotation de la molécule à laquelle l'électron s'est attaché. A chaque valeur de K correspond, donc, une variété d'ions présentant deux fréquences d'absorption bien définies. Il résulte des mesures effectuées que si le champ, électrique constant, existant dans le gaz ionisé dans la région explorée, dépasse une valeur donnée, on verra apparaître simultanément dans l'oxygène les groupes d'ions K et $K + 2$, tandis que, dans l'hydrogène, ce sont les groupes K et $K + 3$ qui seront formés plus souvent, les groupes K et $K + 2$ étant plus rares ([3]).

Nous avons, en outre, étudié ces phénomènes dans un champ magnétique constant au moyen de la même méthode de mesure que nous avons utilisée précédemment. Elle se réduit, en principe, à enregistrer photographiquement la variation du courant de grille d'un oscillateur, en fonction de la fréquence de cet oscillateur. Dans l'inductance de l'oscillateur, nous avons introduit le tube à décharge, de 1 m de longueur, et 25 cm de diamètre, au bouts duquel nous avons appliqué deux disques épais d'aluminium, servant, respectivement, d'anode et de cathode. Le champ magnétique était produit par deux bobines de 50 cm de rayon, placées à une distance, l'une de l'autre, de 50 cm entre les spires moyennes. Chaque bobine avait 10 spires enroulées en deux couches, la distance minimale entre les spires étant de 3 cm; le diamètre du fil conducteur, à travers lequel on pouvait faire passer des courants variant de 0-50 A, était de 5 mm. Afin d'éviter des ondes stationnaires dues au courant de haute fréquence de l'oscillateur, nous avons shunté les spires par des résistances chimiques de 100 Ω placées à des endroits convenablement choisis. La résistance de la bobine étant très petite, le courant continu dérivé à travers cette résistance était négligeable par rapport à l'intensité du courant continu passant dans les bobines. Un courant de 10 A produisait un champ de 1,8 Oe dans l'axe des bobines.

Le champ magnétique de haute fréquence produit par l'oscillateur, dont l'inductance ne comportait qu'une spire de 30 cm de diamètre, était parallèle au champ magnétique constant.

Les résultats peuvent être suivis sur les courbes des figures 1 à 4.

Les courbes supérieures, sur lesquelles se trouvent marquées aussi, par points, les fréquences d'étalonnage, sont proportionnelles au courant de grille en l'absence d'une décharge dans le tube. Sur les autres courbes,

relevées lorsque le gaz y est ionisé, nous avons noté, de plus, les valeurs en œrsteds du champ magnétique. Sur les lignes verticales, nous avons noté les fréquences d'absorption calculées. Les figures indiquent : la pression du gaz ionisé, la tension appliquée au tube (anode-cathode) et l'intensité du courant continu qui le traverse.

Les trois premières figures se rapportent à un mélange d'hydrogène (environ 20 %) et de néon. La vapeur de mercure, indiquée dans les figures, est due à la jauge de Mc Leod.

Dans la figure 1, sur la courbe correspondant au champ magnétique H = 0, on distingue les fréquences d'absorption ayant les valeurs non séparées de 19,5 et 20,6 MHz, dues aux groupe d'ions K = 18, et les valeurs de 30,6 et 32,2 MHz, dues aux groupes d'ions K′ = 21 = K + 3.

Les conditions de la décharge restant les mêmes, lorsque le champ acquiert la valeur de 2,7 Oe, on voit se former le groupe d'ions K = 19

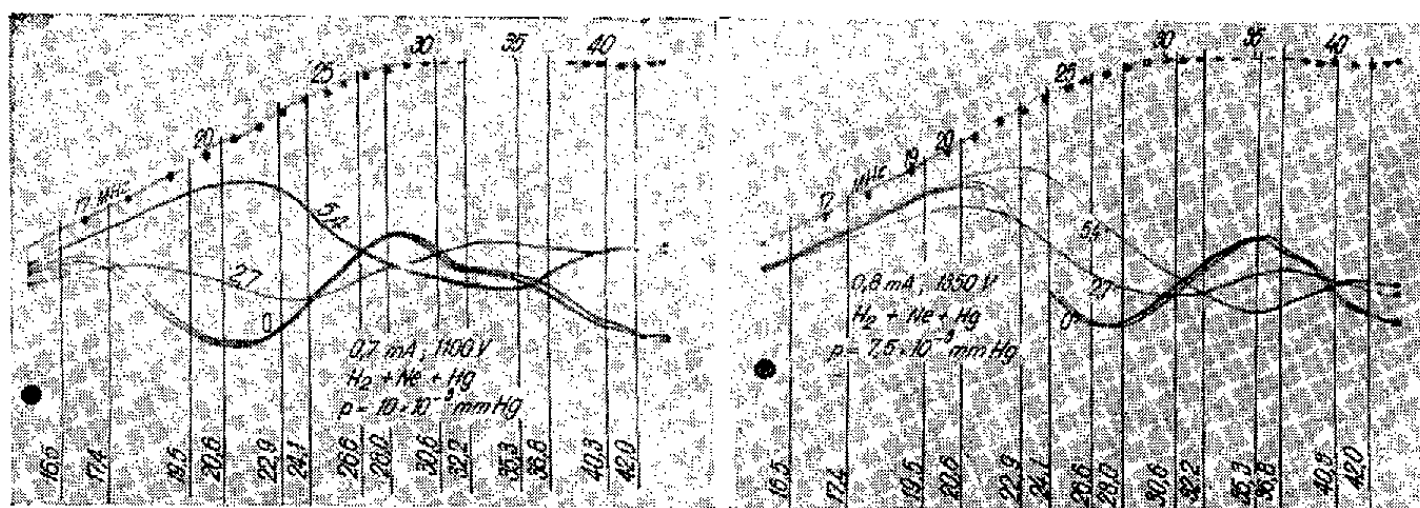


Fig. 1. Fig. 2.

(22,9 et 24,1 MHz) de petite densité et, lorsque la valeur du champ atteint 5,4 Oe, les groupes K = 20 (26,6 et 28,0 MHz) de faible densité et K = 22 (35,5 et 36,8 MHz) de densité plus grande. Dans la figure 2, on voit apparaître : pour H = 0, le groupe K = 20 (26,6 et 28,0 MHz) ; pour H = 2,7 Oe, K = 21 (30,6 et 32,2 MHz) et pour H = 5,4 Oe, le groupe K = 22 (35,3 et 36,8 MHz).

La figure 3 permet d'observer que à H = 0 correspond le groupe K = 22 qui persiste, lorsque H = 2,7 Oe, avec de petites modifications de la densité. Mais, lorsque H = 5,4 Oe, on observe, outre le groupe K = 22, l'apparition du groupe immédiatement supérieur K = 23, de faible densité. Dans les trois cas examinés, lorsque le champ magnétique croît, les groupes d'ions formés se déplacent, donc, vers le groupe K = 22.

Nous ferons remarquer que, malgré la légère variation en fonction du champ magnétique appliqué, du champ électrique à l'intérieur du gaz ionisé, ainsi que de l'intensité du courant continu traversant le tube, les fréquences d'absorption des groupes d'ions engendrés sont plus voisines du double de la fréquence gyromagnétique des électrons libres.

Dans l'air, aussi bien que dans l'oxygène mélangé de néon, à des pressions allant de 10^{-3} à 10^{-2} mm Hg, les phénomènes se passent, généralement, de la même manière que dans l'hydrogène.

La figure 4 permet de suivre la marche des phénomènes dans le cas de l'oxygène pur. Ainsi qu'il a été montré dans des études antérieures, l'allure des courbes relevées dans l'oxygène est moins régulière.

A un courant continu donné, traversant le tube, correspond la formation simultanée de plusieurs catégorie d'ions, dont les fréquences d'absorption modifient le courant de grille de l'oscillateur en fonction de la densité des ions et de la fréquence, à ce moment, de cet oscillateur.

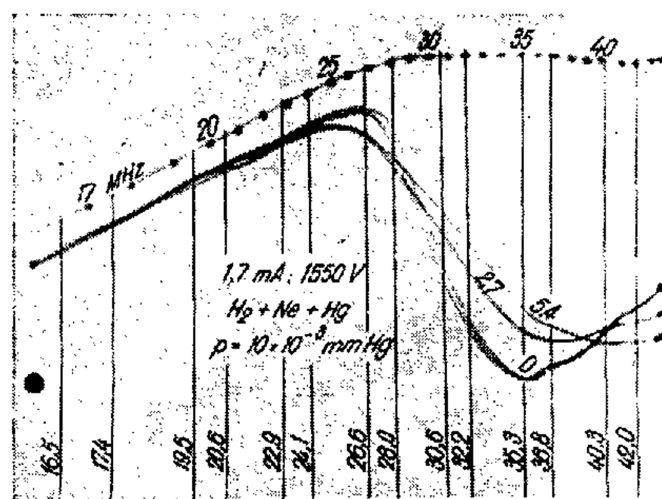


Fig. 3.

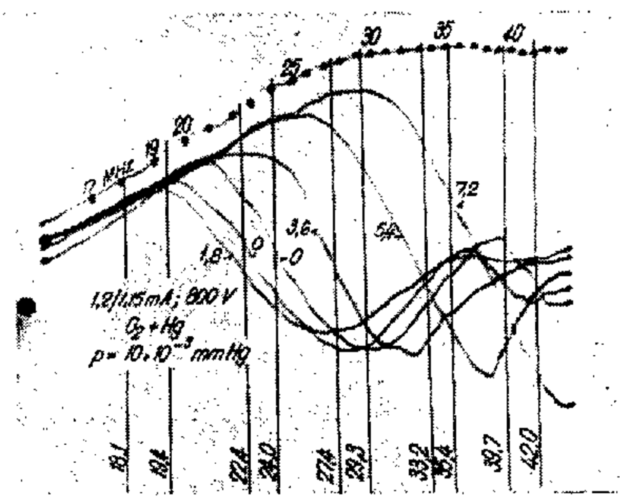


Fig. 4.

A H = 1,8 Oe, l'absorption maximale correspond à une fréquence inférieure à celle correspondant à H = 0 Oe. Lorsque le champ prend successivement les valeurs de H = 3,6 Oe, 5,4 Oe et 7,2 Oe, les maximums, d'absorption se déplacent vers des fréquences plus élevées, sans toutefois coïncider avec les fréquences calculées, comme dans les cas précédents.

Nous ne sommes pas encore à même d'affirmer que, dans le cas de l'oxygène pur, ce déplacement soit plutôt dû à la seule variation des densités des diverses catégories d'ions, ou qu'il soit dû aussi à la variation des fréquences d'absorption de ces ions dans le champ magnétique appliqué.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) TH. V. IONESCU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 520.

(2) TH. V. IONESCU et O. C. GHEORGHIU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 898; 246, 1958, p. 2250 et 3598.

(3) TH. V. IONESCU et O. C. GHEORGHIU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2182.

RADIOCHIMIE. — *Irradiation de catalyseurs de craquages industriels dans un réacteur nucléaire.* Note (*) de MM. **Philippe Traynard** et **Léon Orsini**, transmise par M. Louis Néel.

Deux catalyseurs industriels voient leur activité catalytique augmenter pour l'un et diminuer pour l'autre après passage en pile. On montre que la radioactivité n'est pas responsable de cette différence de comportement qui semble due, à la présence ou à l'absence de certains éléments.

Ces catalyseurs sont des sels mixtes de silice et d'alumine plus ou moins purs (Si_2O 90 %, Al_2O_3 10 %). Nous les avons irradiés dans le réacteur nucléaire Mélusine et nous avons comparé les activités catalytiques avant et après irradiation.

Notre test catalytique est le craquage de cumène, effectué dans un appareillage du type Schwab, analogue à celui décrit par Prater et Lago ([1]).

Les catalyseurs sont utilisés en poudre, de granulométrie généralement comprise entre 75 et 150 μ. Ils ont été irradiés dans un flux de neutrons thermiques de 2.10^{13} neutrons/s et un flux de neutrons rapides de 7.10^{12} neutrons/s. Les durées d'irradiation ont varié de une semaine à un mois.

Les essais comparatifs ont été effectués sur de faibles quantités de catalyseur : 100 mg seulement, ce qui nous a facilité l'examen des catalyseurs radioactifs. La vitesse du craquage est donnée par l'augmentation de pression à volume constant pendant un temps donné. Elle est mesurée à 360 et 450° C. L'effet d'une irradiation est caractérisé par le rapport V_i/V_t, de la vitesse de craquage avec catalyseur irradié à la vitesse de craquage avec le catalyseur témoin correspondant.

Des séries d'essais ont permis de dégager des conclusions avec quelque certitude.

Les expériences ont été menées sur deux catalyseurs industriels A et B. Le catalyseur A est relativement pur et une irradiation d'un mois lui donne une faible radioactivité : 10 μC/g environ. Après irradiation en pile, il a une activité catalytique inférieure à celle du témoin. Le rapport V_i/V_t est environ 0,3. Le catalyseur B d'activité catalytique inférieure à A ($V_A/V_B = 2$) est impur. L'analyse spectroscopique révèle, entre autres, des quantités notables de zinc et de vanadium. Après une irradiation de deux semaines, B présente une radioactivité de l'ordre de 100 μC/g. Mais ce catalyseur est amélioré par l'irradiation, le rapport V_i/V_t est voisin de 2.

Nous avons recherché les causes possibles de cette différence de comportement.

Des mesures d'acidité effectuées suivant la méthode décrite par O. Johnson ([2]) et de surface spécifique (méthode B. E. T.) n'ont mis en

évidence aucune différence entre les catalyseurs irradiés et les témoins correspondants.

La radioactivité des catalyseurs, surtout après les travaux de Balandine [3], pouvait aussi être un facteur important et justifiait donc une grande attention. Les trois séries d'essais suivants ont été effectuées.

a. Nous avons laissé décroître la radioactivité des catalyseurs irradiés. Quand celle-ci a atteint environ le dixième de la valeur qu'elle avait lors des premiers essais, soit quatre mois environ après irradiation, nous avons comparé à nouveau les catalyseurs irradiés et les témoins. Nous avons retrouvé les phénomènes déjà décrits, les rapports V_i/V_t étant conservés.

b. Nous avons imprégné du catalyseur A non irradié avec une solution aqueuse contenant du ^{35}S pour obtenir des catalyseurs de radioactivité allant jusqu'à 10 mC/g. Nous n'avons trouvé aucune différence d'activité catalytique entre nos préparations.

c. Nous avons imprégné du catalyseur A non irradié avec des solutions diluées d'éléments à forte section efficace de capture de neutrons, tels que l'iridium et l'or. Après calcination à 500° les quantités d'éléments étrangers retenus étaient de l'ordre de 1 %. Les catalyseurs ainsi dopés présentaient après une semaine d'irradiation en pile, des radioactivités comprises entre 10 et 100 mC/g. Malgré leur radioactivité relativement élevée, ces catalyseurs ne se sont pas différenciés des témoins.

De ces essais, on peut conclure que la radioactivité du catalyseur n'est pas responsable, dans le domaine des faibles activités précédentes, des modifications du pouvoir catalytique apportées, soit en diminution (catalyseur A), soit en augmentation (catalyseur B) par une irradiation en pile.

Une autre cause possible est la différence de composition chimique des deux catalyseurs. Les essais suivants tendent à vérifier cette hypothèse.

Nous avons déposé sur du catalyseur A les impuretés principales du catalyseur B, soit 1 % de zinc ou de vanadium. Nous avons opéré par imprégnation avec une solution aqueuse, soit d'acétate de zinc, soit de métavanadate d'ammonium, suivie d'un séchage et d'une calcination à 500° C.

Les additions de zinc et de vanadium réduisent de moitié environ l'activité du catalyseur A avant toute irradiation. Mais un séjour en pile de deux semaines améliore l'activité catalytique. Les rapports V_i/V_t sont compris entre 1,6 et 1,8. Cette amélioration est stable dans le temps malgré la décroissance radioactive. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par R. W. Clarke et E. J. Gibson [4] concernant l'action du rayonnement γ sur des catalyseurs Fischer dont certains sont modifiés de façon permanente par l'irradiation.

La comparaison des vitesses des réactions montre que l'inhibition produite par des additions de zinc ou de vanadium est presque totalement supprimée par le passage en pile. Il n'a cependant jamais été possible de récupérer la totalité de l'activité initiale et encore moins de la dépasser.

Nous n'avons donc pas pu retrouver avec le catalyseur A l'amélioration due au passage en pile constatée avec le catalyseur B. Dans une autre étape, nous envisageons de déposer les dopes non plus par imprégnation mais par coprécipitation.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) C. P. PRATER et R. M. LAGO, *Advances in Catalysis*, Academic Press, New-York, 8, 1956, p. 306.
(2) O. JOHNSON, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 827.
(3) A. BALANDINE, V. SPITSYNE, N. DOBROSSELSKAÏA et I. E. MIKHAÏLENKO, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 121, 1958, p. 495.
(4) R. W. CLARKE et E. J. GIBSON, *Nature*, 180, 1957, p. 140.

(Laboratoire de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la précipitation des gaz rares dans les métaux.* Note (*) de M[lle] **Viviane Lévy**, MM. **Alexis Kirianenko**, **Gilbert Brebec** et **Yves Adda**, présentée par M. Georges Chaudron.

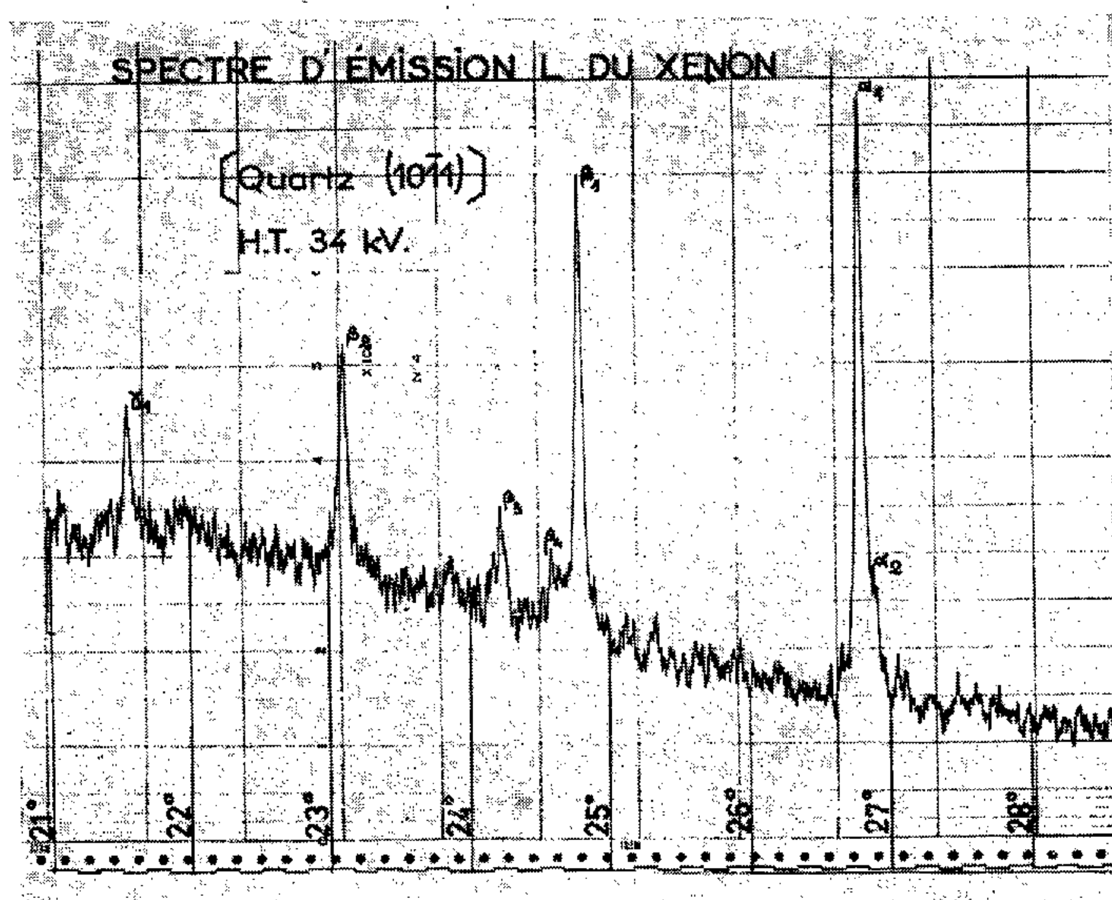
On a mesuré grâce au microanalyseur à sonde électronique de Castaing, les concentrations locales en gaz rares dans les échantillons métalliques où ces gaz avaient été introduits par décharge électrique. Lorsqu'on traite thermiquement ces échantillons la micrographie révèle la formation de bulles de gaz dans les régions où la concentration en gaz est suffisamment grande.

On a montré dans une Note précédente ([1]) qu'il est possible d'introduire des quantités importantes de gaz rares dans les métaux par décharge électrique dans une cathode creuse. La concentration moyenne du gaz rare dans les zones métalliques obtenues par la redéposition d'atomes arrachés (par attaque cathodique) à certaines parties de la cathode, est évaluée à 0,5-1 at. %. Cette valeur est légèrement supérieure à celle de la limite de sensibilité du microanalyseur à sonde électronique de Castaing. On a donc, au moyen de cet appareil, tenté de préciser la répartition du gaz à l'intérieur du métal.

Des microanalyses ont été effectuées sur la surface bombardée par les ions gaz rare, ou sur des sections perpendiculaires à cette surface. Elles ont, tout d'abord, permis de déceler la présence du gaz rare par son spectre d'émission X; l'argon et le krypton ont été identifiés par leur spectre K, tandis que le xénon l'a été par son spectre L. Nous donnons à titre d'exemple dans la figure 1 le spectre du xénon obtenu à l'aide d'un spectrographe à cristal de quartz taillé suivant le système Johannson et à compteur Geiger-Müller scellé à fenêtre de mica. La vitesse de balayage utilisée est voisine de 1/4 de degré par minute. Pour le xénon et l'argon, la grande longueur d'onde des rayonnements à analyser nécessite la mise sous vide du spectrographe.

La répartition du gaz à l'intérieur du métal a été établie en analysant des couples métal-gaz rare. Ces couples sont constitués par deux échantillons voisins prélevés sur la cathode et soudés entre eux à basse température; la région chargée en gaz se trouve au centre de ce sandwich. Les résultats montrent que la valeur de la concentration n'est pas constante : elle croît en fonction de la distance du point analysé à la surface bombardée par les ions, et atteint un maximum au voisinage de l'interface qui sépare la zone redéposée du métal de base (*fig.* 2). La valeur du maximum de la concentration en gaz est obtenue à partir de la concentration en métal de base mesurée au même endroit. Dans nos expériences, le zirconium est analysé par sa raie $K\alpha_1$, l'uranium et l'argent par leur raie $L\alpha_1$. Les résultats obtenus indiquent que la concentration correspondant au maximum est d'environ 4 at. % de xénon, d'argon ou de krypton.

Ces couples métal-gaz rare sont traités thermiquement sous vide à différentes températures. Après traitement, ils sont polis mécaniquement et électrolytiquement, puis observés au microscope optique à des grossis-



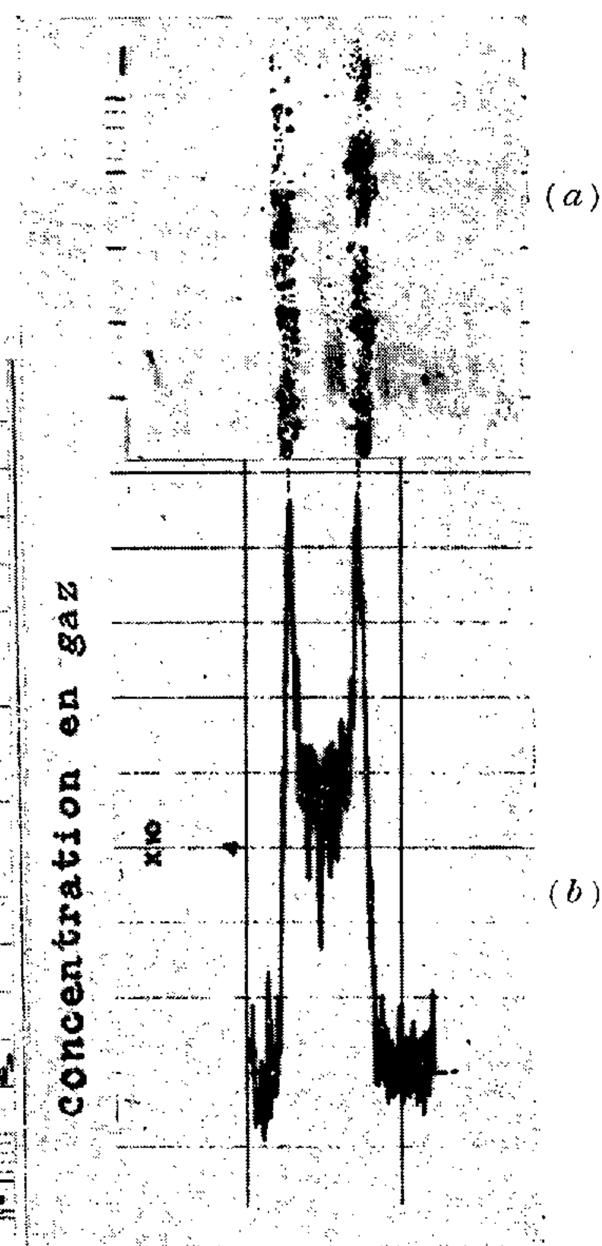
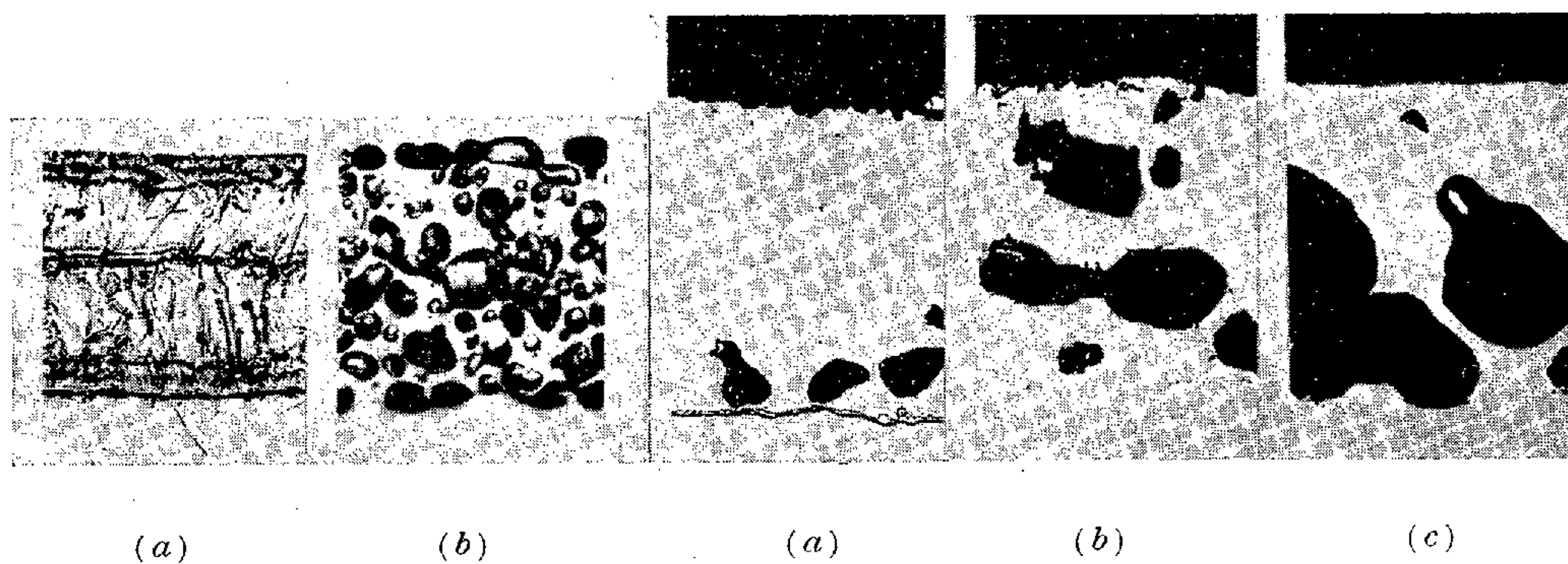


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 2. — Répartition du gaz à l'intérieur du métal : krypton dans le zirconium.
(a) Répartition de la concentration en krypton dans l'échantillon avant traitement.
(b) Micrographie du même échantillon après traitement de 2 h à 1000°.



(a) (b) (a) (b) (c)

Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Argent. Argon. Décharge de 3 h 30 mn sous 500 V, 50 mA (G × 333).
(a) avant traitement; (b) après 2 h, 850°.

Fig. 4. — Uranium. Krypton. Décharge de 20 h sous 450 V, 45 mA (G × 333).
(a) 900°, 1 h; (b) 900°, 24 h; (c) 900°, 63 h.

sements compris entre 100 et 2 000. Dans tous les échantillons, uranium, argent et zirconium contenant de l'argon, du xénon ou du krypton, on constate la formation de bulles de gaz (*fig.* 3).

La température la plus basse à laquelle la précipitation de bulles peut être observée (au microscope optique) ne dépend que du métal étudié : elle est de 700° C pour l'argent, 800° C pour le zirconium et 900° C pour l'uranium.

On constate, de plus, que le diamètre moyen des bulles croît avec la température ou la durée du traitement (*fig.* 4), et que la croissance des cristaux métalliques dépend fortement de leur teneur en gaz rare : cette croissance très faible pour les régions riches en gaz, devient normale si la quasi-totalité du gaz est éliminée des échantillons par diffusion ou précipitée sous forme de bulles de quelques microns. Ces observations sont en accord avec celles de Barnes (2) sur la précipitation de l'hélium dans les métaux. Elles indiqueraient peut-être que les dislocations contenues dans les joints de grains sont bloquées par de petites bulles de gaz de quelques dizaines d'angströms (2) ou par la formation de nuages de Cottrell (3).

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) G. Brebec, V. Lévy et Y. Adda, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 722.

(2) R. S. Barnes, Communication personnelle.

(3) G. W. Greenwood, A. J. E. Foreman et D. E. Rimmer, *Rapport A. E. R. E.*, R. 2863, 1959.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Propriétés magnétiques à l'état fondu et massif de fers de très haute pureté obtenus par électrolyse ignée.* Note (*) de MM. **Charles Goillot** et **Saül Ziolkiewicz**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note précédente ([1]) l'un de nous a montré qu'on peut préparer par électrolyse ignée d'un bain de $FeCl_2, 4H_2O$ dans l'électrolyte support KCl-LiCl des monocristaux de fer cubiques ([2]) de dimensions variables, comprises entre 0,5 et 3 mm.

En utilisant comme électrolyte support un mélange équimoléculaire KCl-NaCl, les cristaux obtenus ont des dimensions comprises entre 1 et 10 μ selon les conditions d'électrolyse (concentration en fer ionique et densité de courant).

Il faut remarquer que ces cristaux de fer α sont obtenus à des températures toujours inférieures à 220°, ils n'ont donc jamais atteint la température de transformation.

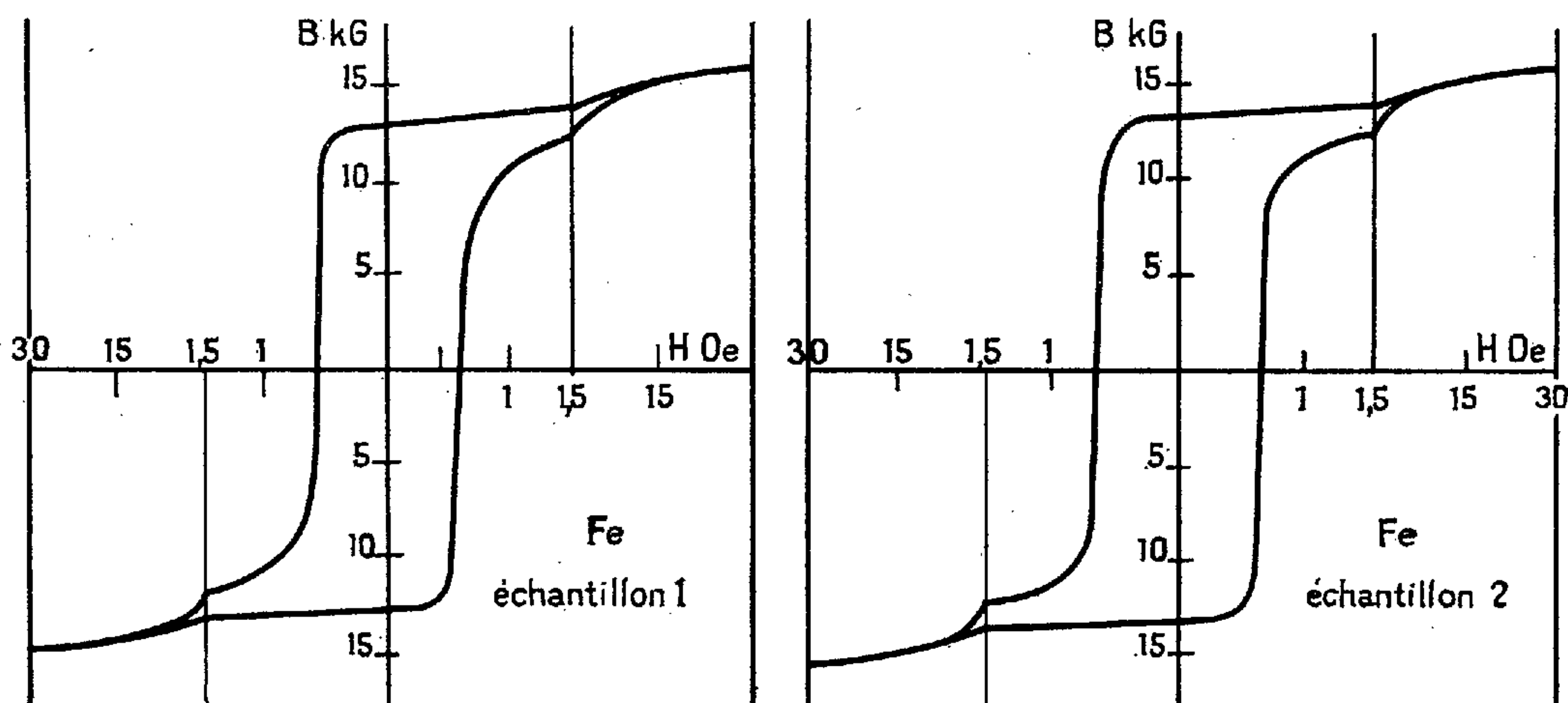


Fig. A. Fig. B.

Préparation de tores pour l'étude des propriétés magnétiques. — Nous préparons d'abord des lingots cylindriques de fer massif en opérant de la façon suivante. Les cristaux obtenus par électrolyse sont mis dans un creuset d'alumine frittée, placés dans un four à résistance et portés à fusion. La fusion s'effectue sous atmosphère d'argon à la pression normale. L'argon est purifié au préalable par passage sur des copeaux de titane et de zirconium portés à 800°. Cette fusion est effectuée dans une atmosphère légèrement oxydante (due à la présence d'oxygène dans l'argon), aussi observe-t-on la présence d'une faible couche de FeO localisée plus particulièrement à la surface du lingot. Il est bon de remarquer que le fer carbonyle traité de la même façon ne présente pas ce phénomène.

On taille ensuite dans chaque lingot un tore de section rectangulaire. Cette opération réalisée à l'aide d'outils à mise de carbure est facilitée par un refroidissement du lingot à l'azote liquide et passes décroissantes à l'approche des cotes finales.

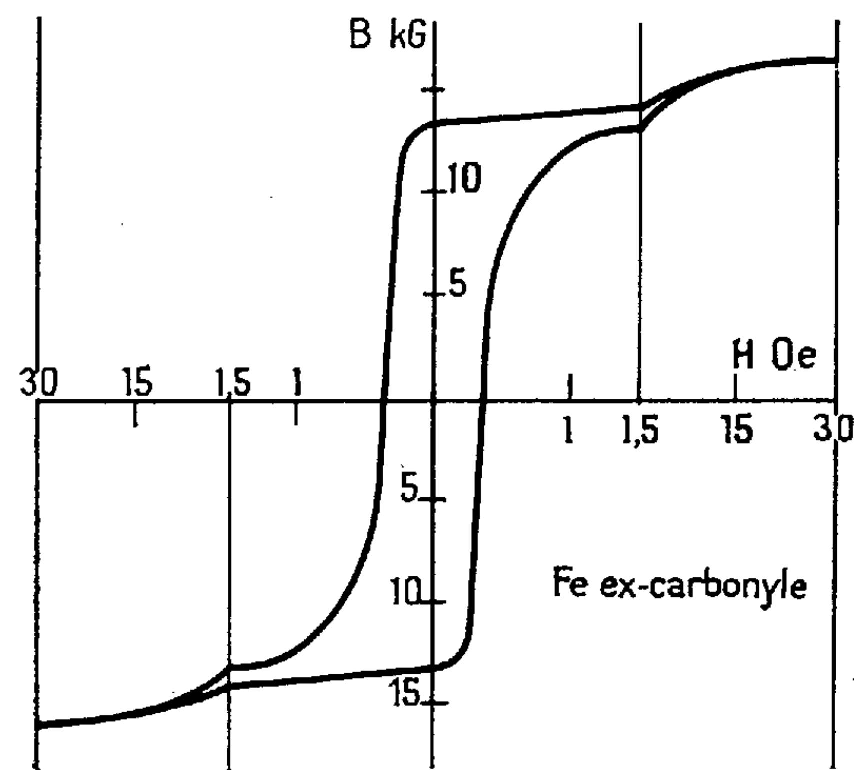


Fig. C.

TABLEAU I.

Caractéristiques magnétiques statiques des fers fondus, pour un champ magnétisant maximal de 30 Oe.

	Fer		
	échantillon 1.	échantillon 2.	ex-carbonyle.
Tore $\varnothing_i$ (mm)	24,60	24,51	24,54
» $\varnothing_e$ (mm)	32,19	32,50	32,40
h (mm)	5,01	10,00	10,04
d_{18} (g/cm³)	7,65	7,79	7,78
B_{30} (gauss)	15 600 ± 100	15 400 ± 100	16 200 ± 100
B_r (gauss)	12 900 ± 100	13 100 ± 100	13 300 ± 100
H_c (Oe)	0,38	0,430	0,247
μ_i	580	700	1 400
μ_M	≥ 10 800 (< 0,9)	≥ 12 600 (< 0,8)	≥ 15 000 (< 0,54)
W (J/cycle.cm³)	339.10⁻⁶	324.10⁻⁶	277.10⁻⁶

$\varnothing_i$, diamètre interne;
$\varnothing_e$, diamètre externe;
h, hauteur;
d_{18}, masse spécifique apparente à 18° C;
B_{30}, induction pour le champ magnétisant de 30 Oe;
B_r, induction rémanente;
H_c, champ coercitif;
μ_i, perméabilité initiale relative;
μ_M, perméabilité maximale relative : entre parenthèses, valeur en Gauss du champ magnétisant pour lequel est obtenue cette valeur de μ;
W, pertes hystérétiques : $W = \frac{1}{4\pi}\int H\,dB$ évaluées d'après le cycle statique.

Après un traitement thermique à la température de 850°, en atmosphère réductrice (craquage de NH_3), suivie d'un refroidissement à l'air, on fait les mesures magnétiques.

Les courbes d'aimantation sont obtenues par la méthode d'Ewing. Le dispositif expérimental employé comporte une bobine démontable [3], [4] et un fluxmètre Norma [5]. La désaimantation, précédant toute mesure de première aimantation, a été réalisée en soumettant l'échantillon à un champ alternatif, à la fréquence 6 000 Hz, d'amplitude décroissant linéairement depuis une valeur supérieure à celle du champ de mesure le plus élevé jusqu'à la valeur nulle.

Les résultats de ces mesures sont consignés dans les figures A, B, C et le tableau I.

Les conditions de traitement de ce fer (particulièrement pendant la fusion) ont altéré la pureté originelle de ces cristaux et introduit des cavités dans la masse (*cf.* dans le tableau I les valeurs de la densité qui diffèrent de celles généralement admises pour le fer qui est de 7,86).

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) S. Ziolkiewicz, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1604.

(2) S. Ziolkiewicz et A. Rimsky, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1727.

(3) I. Epelboin et M. Fallot, *Rev. Scient.*, 83, 1945, p. 39.

(4) M. Dembno, *Mesures et contrôle industriel*, juin 1960, p. 569.

(5) Dr Roth, *Archiv. Tech. Messen*, 5, n° 1, 1933, p. 727.

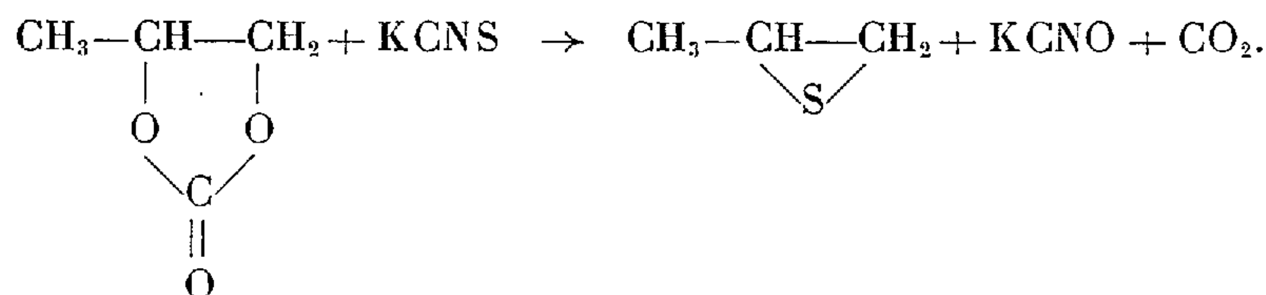
(*Laboratoire de physique enseignement. Faculté des sciences de Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymères du sulfure d'éthylène et du sulfure de propylène.* Note de Mlle **Sylvie Boileau** et M. **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation du sulfure de propylène avec un rendement de 65 %, par chauffage du carbonate de propanediol-1.2 avec le thiocyanate de potassium. Polymérisation ionique : obtention de polysulfures de propylène élastiques solubles. Préparation de polysulfure d'éthylène insoluble fortement cristallin.

Préparation des sulfures d'éthylène et de propylène. — Le sulfure d'éthylène a été préparé suivant la méthode décrite par E.F. Lutz [1].

La méthode classique de préparation du sulfure de propylène consiste à faire réagir, vers 0°, la thiourée sur l'oxyde de propylène en quantités stœchiométriques, en milieu aqueux avec un peu d'acide sulfurique. Les rendements indiqués en sulfure ($\acute{E}_{760}$ 72-75°) s'échelonnent entre 58 [2], 63 [3] et 70 % [4]. Ce procédé nous a donné 65 % de sulfure de propylène contenant des traces d'époxyde et d'eau difficiles à éliminer. Aussi, nous avons préféré étendre à la préparation de ce sulfure, la méthode décrite par E.F. Lutz pour l'obtention du sulfure d'éthylène. Le carbonate cyclique du propanediol-1.2, chauffé vers 115-120° avec une quantité équimoléculaire de thiocyanate de potassium donne le sulfure de propylène suivant la réaction

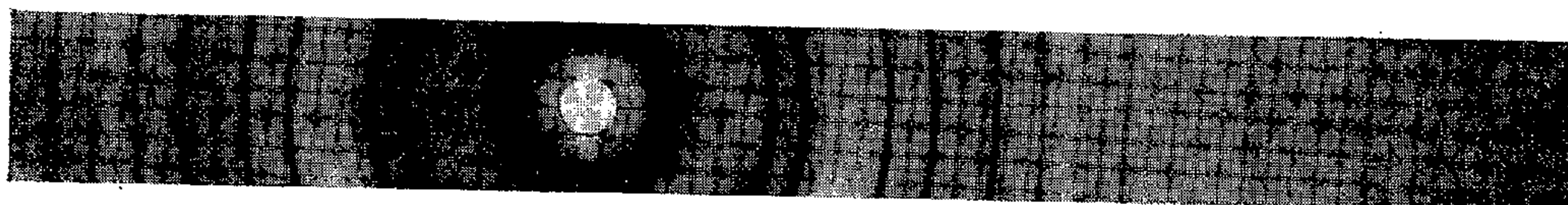


Nous avons ainsi obtenu 65 % de sulfure ($\acute{E}_{760}$ 74,°5; n_D^{20} 1,4770). Cette méthode est beaucoup plus rapide que la méthode classique; elle a surtout l'avantage de donner un produit anhydre et pur. Pour éliminer les dernières traces d'eau ou de gaz carbonique, il suffit de faire bouillir à reflux le sulfure pendant une demi-heure sur hydrure de calcium et de le distiller ensuite.

Polysulfure d'éthylène. — Le sulfure d'éthylène est l'épisulfure qui se polymérise le plus facilement. M. Ohta, A. Kondo et R. Ohi [5] ont montré que sa polymérisation ionique était possible et que les catalyseurs basiques donnent, plus rapidement que les catalyseurs acides, des polymères de plus haute masse moléculaire. La polymérisation par RNH_2, NaOH, $NaOC_2H_5$, etc. donne des polymères dont les masses moléculaires obtenues par cryoscopie dans le camphre, sont inférieures à 1000; les points de fusion ne dépassant pas 185°. Nous avons polymérisé le sulfure d'éthylène avec quelques gouttes de soude à 18 %. Au bout de trois jours,

on lave le précipité blanc jusqu'à élimination complète de la soude; on le sèche ensuite sous vide F 198-200°. Il est insoluble dans les solvants courants : chloroforme, éther, dioxanne, benzène, sulfure de carbone, etc. L'insolubilité de ce polysulfure paraît être due à sa forte cristallinité. Son cliché de diffraction de rayons X (Debye-Scherrer) est particulièrement net et correspond aux distances réticulaires suivantes (en angströms) : 12,7, 10,6, 9,07, 7,6, 6,36, 5,65, 5,02, 4,67, 4,22 (raie intense sur le cliché), 3,97, 3,59 (raie intense), 3,32,3,09,2,88,2,62 (raie intense), 2,46, 2,29, 2,13, 2,03, 1,97, 1,79, 1,66, 1,61, 1,55, 1,43, 1,3, 1,27, 1,22, 1,2, 1,16, 1,11.

Analyse du polysulfure : calculé %, C 39,9; H 6,7; S 53,3; trouvé %, C 39,5; H 6,8; S 52,6.



Cliché de Debye-Scherrer du polysulfure d'éthylène.

Polysulfure de propylène. — C.S. Marvel et E.D. Weil [6] ont polymérisé le sulfure de propylène par chauffage en tube scellé à 100°, pendant 2 h, avec quelques gouttes d'une solution à 20 % d'éthylate de sodium dans l'éthanol. Ils ont obtenu un polymère visqueux, vraisemblablement de bas poids moléculaire, soluble dans le chloroforme et dans le dioxanne, insoluble dans l'éther et dans le méthanol.

Nous avons constaté que, comme dans le cas du sulfure d'éthylène, les catalyseurs anioniques donnent de meilleurs résultats que les catalyseurs cationiques. Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Polymérisation du sulfure de propylène à la température ordinaire.

Catalyseurs.	Mole de catalyseur / Mole de monomère	[η]* 100 cm³/g.	Observations.
$TiCl_4$	0,01	0,04	$TiCl_4$ en solution 1,01 M dans CH_2Cl_2
$AlCl_3$	0,026	0,22	Polymérisation fortement exothermique comme ci-dessus
$Al(C_2H_5)_3$	0,03	Pas de polymère	$Al(C_2H_5)_3$ en solution à 10% dans un hydrocarbure lourd
n-BuLi	0,013	0,13	*n*-BuLi en solution 1,75 M dans l'éther de pétrole
NH_2Na	0,024	1,20	–
KOH	0,023	2,07	Potasse en poudre
Na	–	2,65	Film de sodium en tube scellé sous vide

(*) Viscosités intrinsèques déterminées dans le benzène à 25°.

Les polymérisations ont été effectuées dans les conditions suivantes : environ 2 % de catalyseur sont ajoutés, sous atmosphère d'azote, au

monomère purifié au préalable sur hydrure de calcium. Au bout de trois jours, à la température ordinaire, le polymère formé est dissous dans le chloroforme et reprécipité par le méthanol. Après plusieurs dissolutions et précipitations, il est séché sous vide poussé.

Les polymères de bas poids moléculaire, c'est-à-dire dont la viscosité intrinsèque est inférieure à 1, sont des huiles très visqueuses. Ceux de plus haut poids moléculaire se présentent sous la forme élastique. Le polysulfure de propylène est incolore, soluble dans de nombreux solvants organiques : chloroforme, chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone, dioxanne, tétrahydrofuranne, benzène, etc. Il est insoluble dans l'eau, les alcools, l'éther, l'acétone, le cyclohexane.

(1) E. F. LUTZ et S. SEARLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3168.
(2) B. HANSEN, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 151.
(3) F. G. BORDWELL et H. M. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4959.
(4) W. DAVIES et W. E. SAVIGE, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 317.
(5) M. OHTA, A. KONDO et R. OHI, *Nippon Kagaku Zasshi*, 75, 1954, p. 985.
(6) C. S. MARVEL et E. D. WEIL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 61.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude thermodynamique du système* $AgCl + KBr$. Note (*) de Mme **Ginette Watelle-Marion** et Mlle **Michèle Vaufrey**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'équilibre $AgCl + KBr \rightleftharpoons AgBr + KCl$ a été étudié par radiocristallographie après fusion et trempe à l'air du mélange initial. La valeur de la constante d'équilibre a été déterminée à différentes températures ainsi que l'enthalpie libre d'excès de la réaction.

Selon Thomas et Wood [1], le mélange en proportions stœchiométriques, $AgCl + KBr$ donne lieu, après fusion, à une réaction complète de double décomposition.

Nous avons repris cette étude en analysant par radiocristallographie les produits donnés, également après fusion et trempe à l'air, par des mélanges de compositions connues $AgCl + KBr$.

La radiation utilisée $CuK_{\alpha_1} = 1,5405$ Å est isolée par un monochromateur à focalisation de Guinier et la position des raies est déterminée à l'aide d'un diffractomètre à compteur Geiger-Müller. Chaque enregistrement est précédé et suivi de celui d'une substance étalon et les différentes corrections d'usage sont effectuées.

Nous avons constaté que les mélanges réactifs donnent naissance à deux solutions solides Ag (Cl, Br) et K (Cl, Br) cristallisant toutes deux dans le système cubique. Ces solutions étudiées individuellement [2], [3], [4], [5], suivent parfaitement la loi d'additivité de Végard et pour chacune d'elles, les constituants sont miscibles en toutes proportions.

En portant les paramètres des mailles de ces solutions solides en fonction de leur composition, calculée dans l'*hypothèse d'une réaction complète*, nous constatons (*fig.* 1 et 2) que les courbes en pointillés, partiellement assimilables à la droite de Végard, s'incurvent de plus en plus lorsque les fractions molaires des constituants initiaux AgCl et KBr tendent vers 0,5. Étant donné que les deux solutions solides observées suivent une loi d'additivité, cette anomalie prouve l'existence d'un équilibre. Cette conclusion est confirmée par le fait que les mélanges initiaux 0,5 AgCl-0,5 KBr et 0,5 AgBr-0,5 KCl fournissent, après réaction des solutions solides dont les paramètres a des mailles sont identiques : 5,748 Å ± 0,001 pour Ag (Cl, Br) et 6,328 Å ± 0,001 pour K (Cl, Br).

Les paramètres des mailles des quatre constituants de l'équilibre sont respectivement 5,774 Å ; 5,549 Å ; 6,293 Å et 6,597 Å pour AgBr, AgCl, KCl et KBr.

Les valeurs a relatives aux diverses solutions solides étudiées nous ont permis de déterminer les fractions molaires de chaque constituant à l'équilibre. La constante d'équilibre s'exprime par

$$K_x = \frac{x_{KCl}\, x_{AgBr}}{x_{AgCl}\, x_{KBr}},$$

en admettant que le rapport des coefficients d'activité :

$$\frac{\gamma_{KCl}\,\gamma_{AgBr}}{\gamma_{AgCl}\,\gamma_{KBr}} = 1.$$

En appelant p et q les fractions molaires des constituants du mélange initial, s la fraction molaire de KCl dans le mélange ayant réagi, on a

$$K_x = \frac{s^2}{(p-s)(q-s)}.$$

Si l'on ajoute au mélange initial AgCl + KBr un des produits de la réaction dont la fraction molaire est r, l'expression de la constante devient

$$K_x = \frac{s(r+s)}{(p-s)(q-s)}.$$

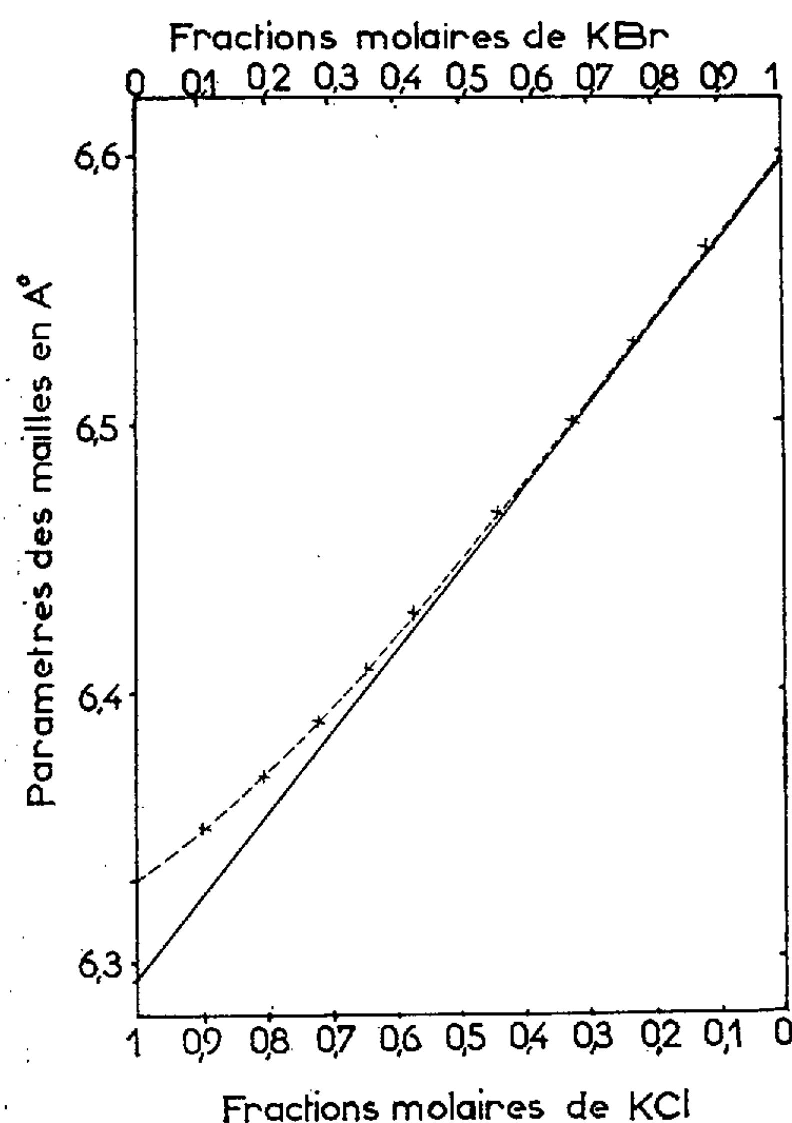


Fig. 1.

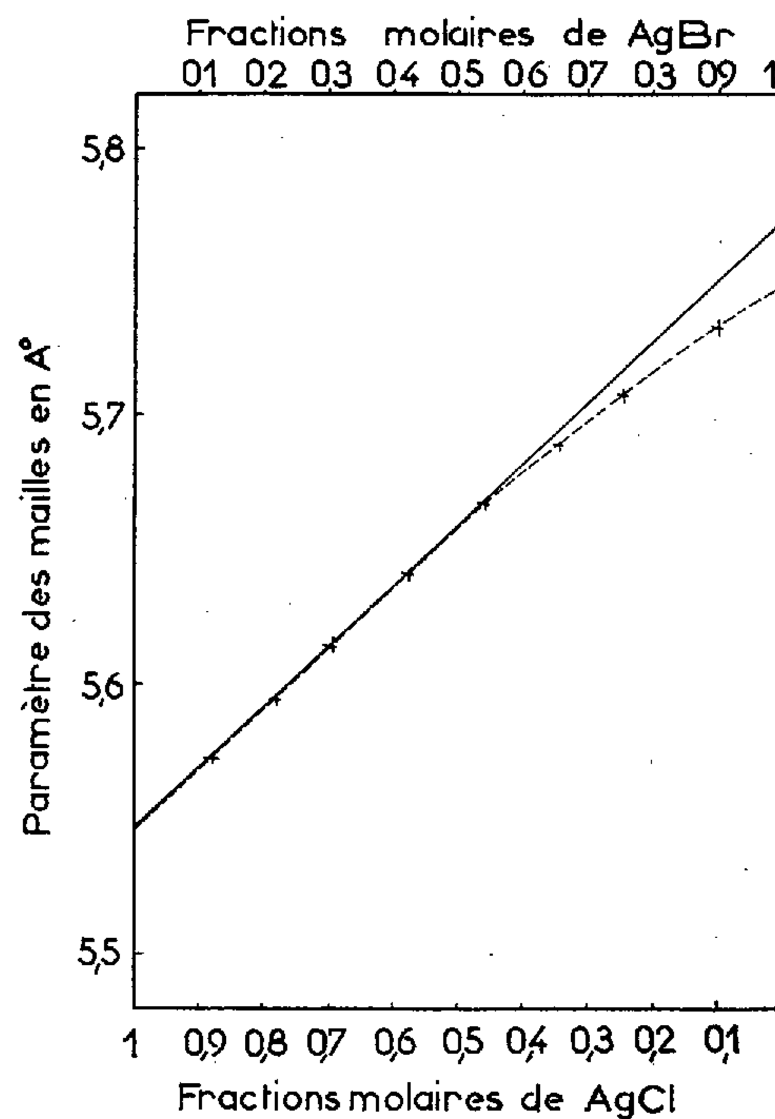


Fig. 2.

Fig. 1. — Paramètres des mailles des solutions solides K (Cl, Br) en fonction de la fraction molaire des constituants.

Fig. 2. — Paramètres des mailles des solutions solides Ag (Cl, Br) en fonction de la fraction molaire des constituants.

Le tableau ci-après rend compte des résultats obtenus. La valeur de l'enthalpie libre de réaction déduite de K_x est $\Delta G^0_{850} = -6{,}61$ kcal.mole^{-1}, alors que celle déterminée à l'aide des grandeurs thermodynamiques trouvées dans les tables et compte tenu des variations des capacités calorifiques molaires et des changements d'état, est $\Delta G^0_{850} = -3{,}65$ kcal.mole^{-1}.

Composition du mélange initial en fractions molaires.				Paramètres des mailles (Å).				
AgCl.	KBr.	AgBr.	KCl.	Ag (Cl, Br).	K (Cl, Br).	s.	T (°K).	K_x.
0,50	0,50	–	–	5,748	–	0,442	833	58
				–	6,327	0,444	–	62
–	–	0,50	0,50	5,748	–	0,442	–	58
				–	6,328	0,442	–	58
0,40	0,60	–	–	–	6,400	0,387	873	54
0,45	0,55	–	–	–	6,362	0,425	854	57
0,48	0,52	–	–	–	6,340	0,438	847	55
0,52	0,48	–	–	5,739	–	0,439	825	58
0,55	0,45	–	–	5,723	–	0,425	807	59
0,60	0,40	–	–	5,695	–	0,389	777	65
0,50	0,10	0,40	–	5,673	–	0,0975	913	44
				–	6,301	0,0975	–	44
0,50	0,25	0,25	–	5,696	–	0,240	908	45
				–	6,304	0,240	–	45
0,50	0,40	0,10	–	5,726	–	0,372	–	45
				–	6,312	0,374	–	47

L'écart constaté peut être interprété comme représentant l'enthalpie libre d'excès due au caractère non parfait des solutions solides. Ce résultat peut être rapproché de l'écart considérable à l'additivité observé dans l'étude de la conductivité de ce mélange fondu par Y. Doucet et M. Bizouard (6).

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) E. B. THOMAS et L. J. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 92.

(2) L. VEGARD, *Z. Physik*, 5, 1921, p. 16.

(3) R. J. HAVIGHURST, E. MACK et F. C. BLAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 29.

(4) R. B. WILSEY, *J. Franklin Inst.*, 200, 1925, p. 739.

(5) G. M. SCHWAB, *Kolloïd Z.*, 101, 1942, p. 204.

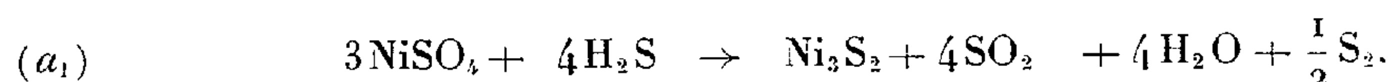
(6) Y. DOUCET et M. BIZOUARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 73.

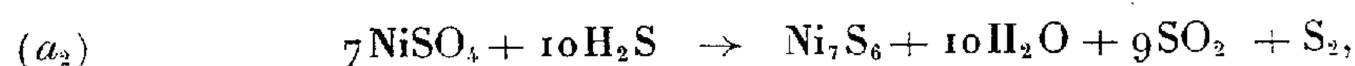
(*Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences, Dijon.*)

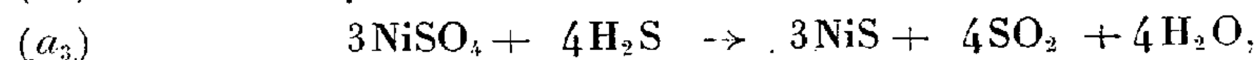
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude thermodynamique de la formation de sulfures par action du mélange* H_2S/H_2 *sur les sulfates anhydres de nickel et de cobalt.* Note (*) de Mme **Denise Delafosse** et M. **Pierre Barret**, présentée par M. Louis Hackspill.

Cet exposé fait suite à une précédente Note [1] et se rapporte au système formé par un sulfate anhydre de nickel ou de cobalt et le mélange H_2/H_2S. Les réactions de formation des différents sulfures stables dans les conditions expérimentales de température [1], [2], sont représentées par les équations suivantes :

1° *Sulfate de nickel :*

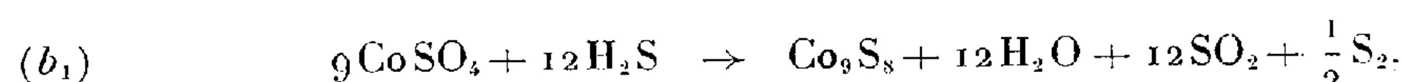

$(a_1)\quad 3NiSO_4 + 4H_2S \rightarrow Ni_3S_2 + 4SO_2 + 4H_2O + \frac{1}{2}S_2.$


$(a_2)\quad 7NiSO_4 + 10H_2S \rightarrow Ni_7S_6 + 10H_2O + 9SO_2 + S_2,$


$(a_3)\quad 3NiSO_4 + 4H_2S \rightarrow 3NiS + 4SO_2 + 4H_2O,$


$(a_4)\quad NiSO_4 + 2H_2S \rightarrow NiS_2 + SO_2 + 2H_2O.$

2° *Sulfate de cobalt :*


$(b_1)\quad 9CoSO_4 + 12H_2S \rightarrow Co_9S_8 + 12H_2O + 12SO_2 + \frac{1}{2}S_2.$


$(b_2)\quad 3CoSO_4 + 4H_2S \rightarrow 3CoS + 4H_2O + 4SO_2,$

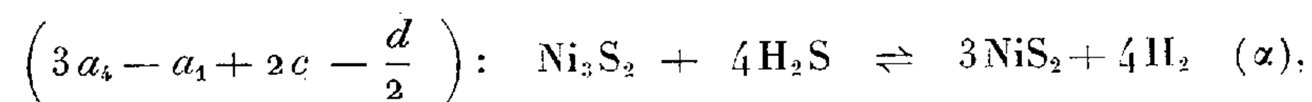

$(b_3)\quad 3CoSO_4 + 5H_2S \rightarrow Co_3S_4 + 4H_2O + 4SO_2 + H_2,$

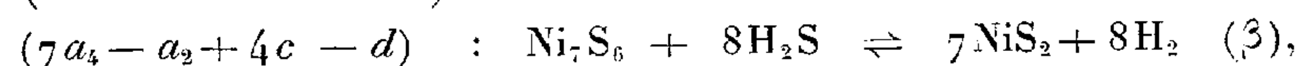

$(b_4)\quad CoSO_4 + 2H_2S \rightarrow CoS_2 + 2H_2O + SO_2.$

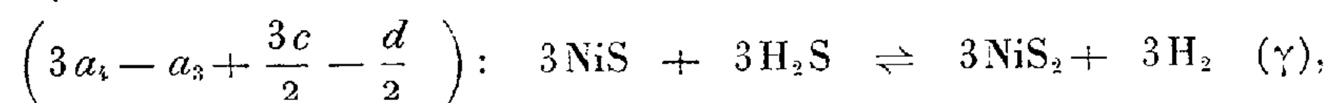
Comme précédemment, nous allons combiner entre elles ces différentes équations en tenant compte de l'équilibre de dissociation de l'hydrogène sulfuré (c) $2H_2S \rightleftharpoons 2H_2 + S_2$ dont nous connaissons la constante $k_p(c)$ aux températures envisagées (500 et 723° K), pour faire apparaître les relations d'équilibre entre les sulfures. Mais, tandis que dans le cas des chlorures et des oxydes, ces équilibres ne faisaient intervenir que le rapport $p(H_2)/p(H_2S)$, il faut ici tenir compte, en outre, des pressions partielles d'eau et de gaz sulfureux, et utiliser l'équilibre (d) $2SO_2 + 4H_2S \rightleftharpoons 4H_2O + 3S_2$ dont la constante est

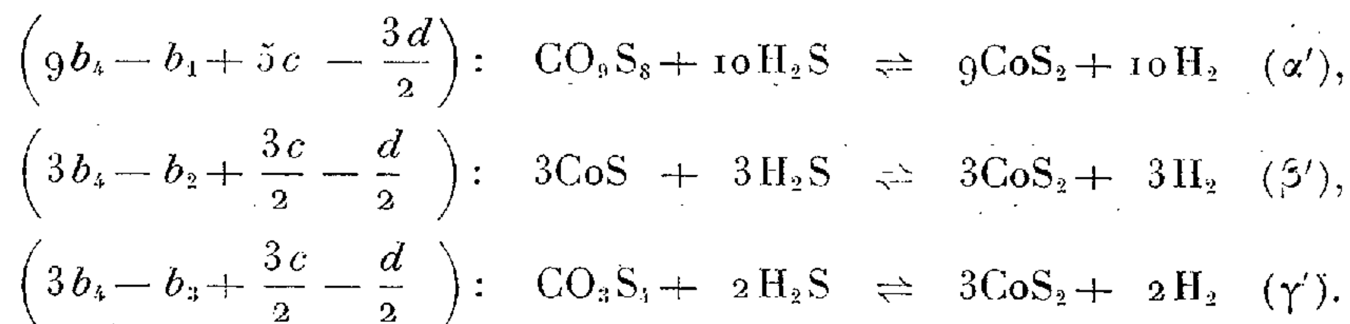
$$k_p(d) = \frac{p^4(H_2O)\,p^3(S_2)}{p^2(SO_2)\,p^4(H_2S)}.$$

La combinaison de ces équations donne les équilibres suivants :


$\left(3a_4 - a_1 + 2c - \frac{d}{2}\right):\quad Ni_3S_2 + 4H_2S \rightleftharpoons 3NiS_2 + 4H_2 \quad (\alpha),$


$(7a_4 - a_2 + 4c - d):\quad Ni_7S_6 + 8H_2S \rightleftharpoons 7NiS_2 + 8H_2 \quad (\beta),$


$\left(3a_4 - a_3 + \frac{3c}{2} - \frac{d}{2}\right):\quad 3NiS + 3H_2S \rightleftharpoons 3NiS_2 + 3H_2 \quad (\gamma);$



$$\left(9b_4 - b_1 + 5c - \frac{3d}{2}\right): \quad CO_9S_8 + 10H_2S \rightleftharpoons 9CoS_2 + 10H_2 \quad (\alpha'),$$

$$\left(3b_4 - b_2 + \frac{3c}{2} - \frac{d}{2}\right): \quad 3CoS + 3H_2S \rightleftharpoons 3CoS_2 + 3H_2 \quad (\beta'),$$

$$\left(3b_4 - b_3 + \frac{3c}{2} - \frac{d}{2}\right): \quad CO_3S_4 + 2H_2S \rightleftharpoons 3CoS_2 + 2H_2 \quad (\gamma').$$

La valeur du rapport $p(H_2)/p(H_2S)$ qui détermine les domaines de stabilité des différents sulfures est reliée au rapport $p^2(H_2O)/p(SO_2)$ par la relation suivante :

$$\left(\frac{p(H_2)}{p(H_2S)}\right)^4 = \frac{p^2(H_2O)}{p(SO_2)} \frac{p(H_2)}{p^3(H_2S)} \frac{1}{\sqrt{k_p(d)k_p^3(c)}}.$$

Dans cette expression, trois variables interviennent : les rapports $p(H_2)/p(H_2S)$, $p(H_2)/p^3(H_2S)$ et $p^2(H_2O)/p(SO_2)$. La première est donnée par les constantes des équilibres précédemment écrits; si donc nous fixons par exemple $p^2(H_2O)/p(SO_2)$, nous pourrons, en fonction de la valeur de $p(H_2)/p^3(H_2S)$, déterminer les domaines de stabilité des différents sulfures aux deux températures choisies. Le tableau suivant a été établi en prenant $p^2(H_2O)/p(SO_2) = 3.10^{-1}$ à 500° K et 2 à 723° K, ce qui correspond approximativement aux conditions expérimentales.

		$\frac{p(H_2)}{p^3(H_2S)}$.		$\frac{p(H_2)}{p^3(H_2S)}$.		$\frac{p(H_2)}{p^3(H_2S)}$.	
A 500° K...	Domaine de NiS_2	$3,7.10^{10}$	Domaine de NiS	$3,4.10^{45}$	Domaine de Ni_7S_6?	6.10^{24}	Domaine de Ni_3S_2
A 723° K...	»	$4,1.10^{-2}$	»	6.10^{30}	»	5.10^{14}	»
A 500° K...	Domaine de CoS_2	$1,2.10^{18}$	Domaine Co_3S_4	»	Domaine CoS	$1,7.10^{19}$	Domaine Co_9S_8
A 723° K...	»	$1,02.10^{4}$	»	7.10^{11}	»	$1,9.10^{16}$	»

Discussion. — Le tableau précédent indique que l'hydrogénation des sulfates de nickel et de cobalt doit conduire à Ni_3S_2 et Co_9S_8. En ce qui concerne le nickel, on prépare effectivement le sous-sulfure par hydrogénation du sulfate anhydre entre 300 et 350° C (3), (4). Nous donnerons ultérieurement nos observations expérimentales en ce qui concerne Co_9S_8. A 500° K, le tableau montre que le domaine de stabilité de NiS_2 est tel que le système doit évoluer vers la formation de ce sulfure même lorsque la proportion de H_2S est très faible dans le mélange H_2S/H_2; c'est bien ce que l'expérience confirme. A 723° K, ce domaine est beaucoup plus étroit. Il suffit en effet, que $p(H_2)/p_3(H_2S)$ soit $> 4,1.10^{-2}$ pour que la forme stable devienne NiS. Expérimentalement, cette phase est effectivement prépondérante lorsque la température augmente (2). Dans le cas du cobalt, on constate, d'après le tableau, que CoS_2 reste la phase stable, aussi bien à 723 qu'à 500° K, même pour une faible proportion de H_2S. Nos conclusions expérimentales (2) sont en bon accord avec ces prévisions.

Conclusions. — Notre étude permet donc de prévoir les conditions expérimentales (température et pressions partielles du mélange H_2/H_2S et des gaz formés), qu'on doit réaliser pour préparer un sulfure déterminé à partir de composés cristallisés anhydres de certains métaux. Ces sulfures étant obtenus pulvérulents et de porosité convenable, peuvent constituer des masses de contact fluidisées; mais l'intérêt d'un tel mode de préparation réside surtout dans le fait qu'il est applicable à la formation directe d'une phase catalytique constituée par un sulfure bien défini dans les pores d'un support inerte (alumine, silicate d'alumine, porcelaine, amiante, etc.). Cette méthode paraît généralisable non seulement aux sulfures, mais aussi à divers composés d'autres métaux.

M. Maurice Dodé nous a conseillé au cours de cette étude.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

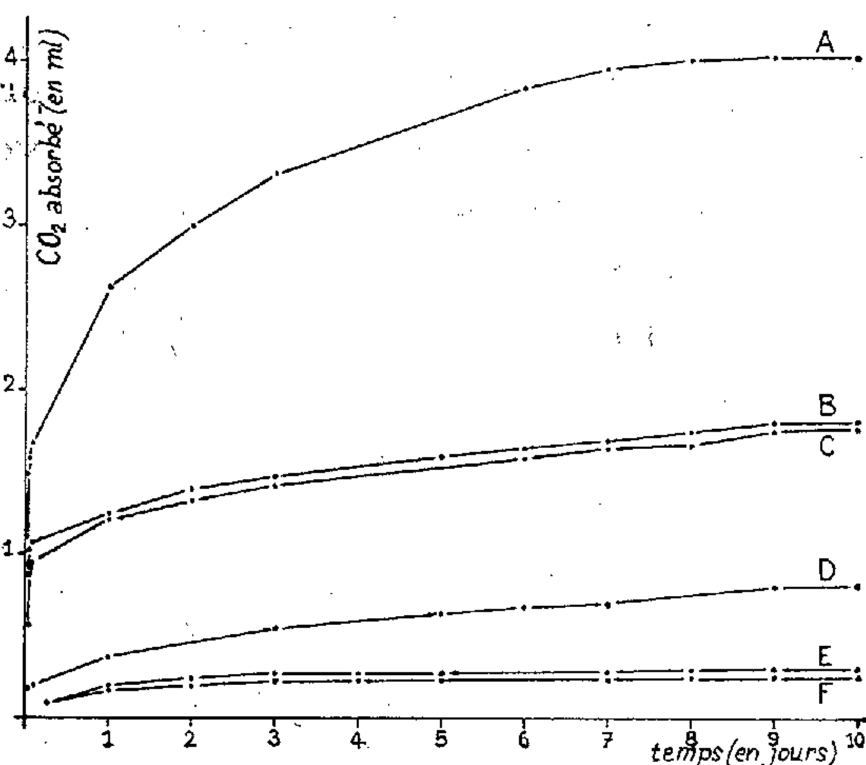
(1) D. Delafosse et P. Barret, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 280.
(2) D. Delafosse et P. Barret, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.
(3) Griffith, *Proc. Roy. Soc.*, 197 A, 1949, p. 184.
(4) G. Pannetier et J. L. Abegg, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1784.

(Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences, Dijon.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'absorption de l'anhydride sulfureux par le bioxyde de plomb, en présence d'anhydride carbonique.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mlle **Madeleine Chastagnier**, présentée par M. René Fabre.

Le bioxyde de plomb, aggloméré et utilisé dans les conditions précisées, absorbe sélectivement l'anhydride sulfureux.

Le dosage de l'anhydride sulfureux, en présence d'anhydride carbonique, a donné lieu à des observations contradictoires au sujet de l'emploi du bioxyde de plomb. Ce réactif, qui est recommandé par certains auteurs (1), (2), est déconseillé par d'autres (3), (4), (5), sans qu'ils aient donné de précisions sur leurs observations. Il nous a donc paru nécessaire de faire quelques mesures, dans ce cas particulier, en nous plaçant dans les conditions habituelles d'analyse sur la cuve à mercure. A cet effet, les expériences ont été conduites à partir d'anhydride sulfureux et



A. PbO_2 fraîchement préparé, à l'état pulvérisé; B. PbO_2 fraîchement préparé, en perles non glycérinées; C. PbO_2 commercial, à l'état pulvérisé; D. PbO_2 commercial, en perles non glycérinées; E et F. PbO_2, en perles glycérinées.

d'anhydride carbonique d'une pureté correspondant à leur absorption totale par les réactifs alcalins usuels. Les recherches ont été étendues à leurs mélanges en proportions variables, en absence ou en présence d'air.

Le bioxyde de plomb, perd une partie de son pouvoir réactionnel par vieillissement (6). Nous avons donc utilisé deux oxydes d'âge différent. L'un, d'origine commerciale, conservé depuis plusieurs années; l'autre, fraîchement préparé à partir du minium selon le mode opératoire décrit par Jungfleish. Dans ce dernier cas, nous avons cherché à obtenir un composé, exempt de protoxyde qui entraînerait une cause d'erreur appréciable en raison de sa réaction rapide avec l'anhydride carbonique.

L'analyse, sur la cuve à mercure, nécessite l'agglomération préalable du bioxyde de plomb. Cette opération a été réalisée de deux façons. Soit, par simple addition d'eau distillée en quantité suffisante pour obtenir une pâte épaisse qui était ensuite divisée sous forme de perles de 3 à 4 mm de diamètre ou de comprimés finalement séchés à l'étuve à 100-102°. Soit, ainsi que nous procédons depuis plusieurs années, en remplaçant l'eau distillée par de l'eau légèrement glycérinée. La masse à diviser est alors obtenue en ajoutant progressivement 15 g de bioxyde de plomb à une solution de cinq gouttes de glycérine neutre dans 4 ml d'eau distillée.

Les premiers essais, en fonction du temps, ont été effectués à partir de volumes connus d'anhydride carbonique, compris entre 8 et 10 ml, en n'utilisant qu'une seule perle pour chacun d'eux. Deux séries ont été conduites simultanément, l'une avec les perles entières, l'autre avec le bioxyde résultant de leur pulvérisation dès leur introduction dans le tube à réaction afin d'augmenter la surface de contact.

Les résultats obtenus sont rassemblés sous la forme du graphique ci-dessus qui fait ressortir les principaux points suivants : 1° le pouvoir réactif du bioxyde de plomb pulvérisé est supérieur à celui de l'aggloméré; 2° il est suffisamment marqué dès les premières minutes de contact pour en rejeter l'emploi, sauf dans le cas des perles préparées en milieu glycériné. A partir de celles-ci, aucune variation de volume appréciable de l'anhydride carbonique n'a été enregistrée pendant la première heure de contact, sinon de l'ordre de 0,02 ml, ce qui représente l'erreur absolue possible lors de la manipulation d'un réactif solide dans les analyses pratiquées sur la cuve à mercure.

C'est donc le bioxyde de plomb aggloméré en milieu glycériné qui a été utilisé pour l'analyse de mélanges, en proportions variables, d'anhydride sulfureux, d'anhydride carbonique et d'air atmosphérique. Et, dans les tableaux suivants, se trouvent rassemblés les résultats obtenus en maintenant le contact pendant 15 à 20 mn au maximum.

Par comparaison, la plupart de ces mélanges ont été analysés en absorbant l'anhydride sulfureux par la bioxyde manganèse préalablement aggloméré en perles au moyen de l'acide phosphorique officinal. Ce réactif a donné des résultats superposables à ceux qui sont rassemblés ci-dessous.

I. — *Anhydride sulfureux + air.*

Composition (ml).		Trouvé.	
SO_2.	Air.	SO_2.	Air.
0,37	3,30	0,38	3,29
0,43	4,03	0,43	4,03
1,20	4,90	1,20	4,90
0,70	2,60	0,71	2,59
1,71	1,74	1,69	1,76
1,10	1,01	1,10	1,01

II. — *Anhydride carbonique + air.*

Composition (ml)		Variation de volume.
CO_2.	Air.	
0,30	2,65	0,00
0,10	0,99	0,01
0,97	4,43	0,00
0,89	4,13	0,01
0,87	3,45	0,00
1,75	1,75	0,04
1,65	1,91	0,01
0,76	0,84	0,00

III. — *Anhydride sulfureux + Anhydride carbonique + air.*

Composition (ml).			Trouvé.		
SO_2.	CO_2.	Air.	SO_2.	CO_2.	Air.
0,13	1,36	1,25	0,14	1,35	1,26
0,13	0,97	0,90	0,14	0,96	0,90
0,21	0,46	1,59	0,23	0,46	1,57
0,36	0,80	2,94	0,37	0,81	2,92
0,37	0,68	2,35	0,38	0,66	2,36
0,45	2,55	1,63	0,43	–	–
0,20	0,96	0,89	0,21	–	–
0,74	0,36	2,51	0,75	0,37	2,49
0,72	0,54	2,44	0,71	0,56	2,43

IV. — *Anhydride sulfureux + anhydride carbonique.*

Composition (ml).		Trouvé.	
SO_2.	CO_2.	SO_2.	CO_2.
0,80	3,25	0,80	3,25
0,49	1,93	0,50	1,92
0,40	0,49	0,39	0,50
0,54	0,77	0,53	0,78
0,86	0,79	0,85	0,80
0,63	0,13	0,63	0,13
1,00	0,29	1,01	0,28

Cependant, l'absorption est beaucoup plus lente et il est parfois nécessaire de maintenir le contact pendant 24 h pour qu'elle soit complète.

En résumé : 1° Le bioxyde de plomb, utilisé sans précautions spéciales, absorbe non seulement l'anhydride sulfureux mais aussi des quantités d'anhydride carbonique croissantes en fonction du temps.

2° On peut absorber sélectivement l'anhydride sulfureux en présence d'anhydride carbonique par ce réactif à condition qu'il soit aggloméré au moyen d'eau glycérinée, dans les conditions précisées. La rapidité de cette absorption ne justifie pas une durée de contact prolongée qui risquerait, néanmoins, d'entraîner une erreur par excès.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) J. Ogier, *Analyse des gaz, Encyclopédie chimique de M. Frémy*, Ch. Dunod, Paris, 4, 1885, p. 86.
(2) H. Sainte-Claire Deville et F. Leblanc, *Ann. Chim. et Phys.*, 3e série, 52, 1858 p. 5-63.
(3) M. Berthelot, *Traité pratique de l'analyse des gaz*, Gauthier-Villars, Paris, 1906, p. 190.
(4) A. Brun, *Recherches sur l'exhalaison volcanique*, A. Hermann, Paris, 1911, p. 72.
(5) H. Weil, *Ber.*, 43, 1910, p. 149.
(6) F. Dolezalek et K. Finckh, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 51, 1907, p. 320.

(Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du dérivé orthochlorométhylé du paranitranisole et son utilisation à la synthèse de l'alcool amino-5 méthoxy-2 benzylique.* Note (*) de MM. **Raymond Quelet** et **Hubert Coudanne**, présentée par M. Marcel Delépine.

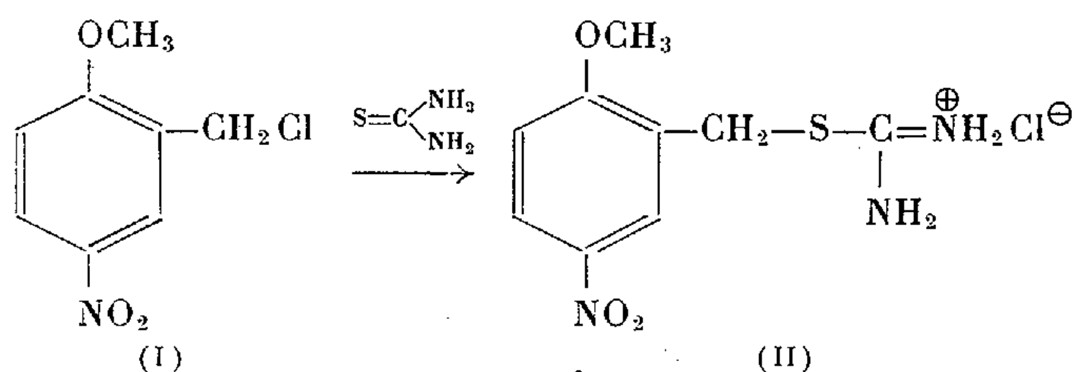
Partant du paranitranisole on obtient le chlorométhyl-2 nitro-4 anisole (Rdt 90 %) qui, par hydrolyse, fournit l'alcool méthoxy-2 nitro-5 benzylique qui est ensuite réduit en alcool amino-5 méthoxy-2 benzylique. Divers dérivés de ces deux alcools sont également préparés.

L'un de nous a montré en 1933 [1] que la méthode de Blanc [2] pouvait être utilisée pour réaliser la chlorométhylation du paranitranisole. Le mode opératoire que nous avions préconisé et qui consistait à saturer par le gaz chlorhydrique un mélange de nitranisole, de polyoxyméthylène et de chlorure de zinc au sein d'un solvant neutre (essence de pétrole) permettait d'obtenir le chlorométhyl-2 nitro-4 anisole avec un rendement de 70 %.

Plus récemment, en 1950, Robinson et ses collaborateurs [3] ont obtenu ce même dérivé avec un rendement de 74 % en chauffant à reflux pendant 9 h le paranitranisole avec l'oxyde de méthyle dichloré en présence de chlorure de zinc dans le sulfure de carbone.

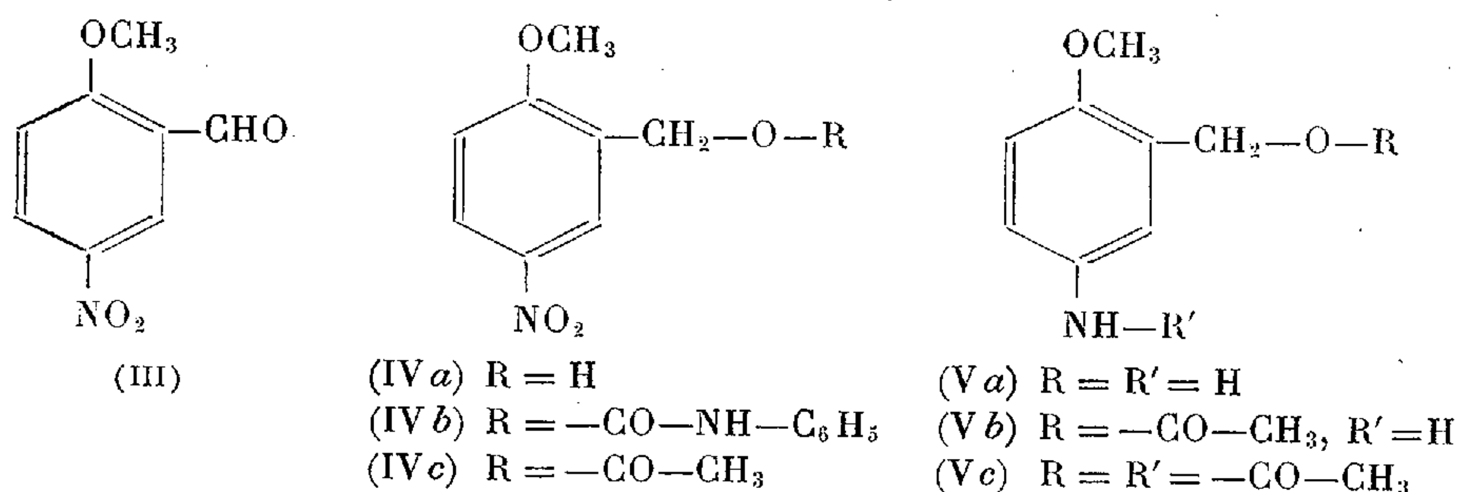
Ayant repris l'étude de cette réaction nous avons mis au point un mode opératoire plus simple qui fournit le dérivé chlorométhylé avec un rendement supérieur à 90 %. Il consiste à saturer rapidement par le gaz chlorhydrique le mélange bien agité de nitranisole (50 g) de chlorure de zinc anhydre (35 g) et de formol à 40 % (40 ml). La température qui monte rapidement est maintenue à 80° jusqu'à saturation, c'est-à-dire pendant 30 à 40 mn; après refroidissement la masse cristalline obtenue est broyée, lavée à l'eau froide et recristallisée dans l'alcool.

Le chlorure obtenu (I) aiguille jaune pâle F 79°,5 donne, avec la thiourée, le *chlorure de* S-(*méthoxy*-2 *nitro*-5 *benzyl*) *isothiouronium* (II), fins cristaux jaunes (alcool), F_{inst}, 215-218° (décomp. à partir de 183°), qui se comporte comme le chlorure de benzylisothiouronium vis-à-vis des sels alcalins des acides carboxyliques en donnant des sels bien cristallisés.



Le chlorure (I) ne se prête pas dans de bonnes conditions à la réaction de Sommelet; pour obtenir l'*aldéhyde méthoxy-2 nitro-5 benzoïque* (III) [4], nous avons utilisé la méthode de Grimaux et Lauth[5] consistant à chauffer

à l'ébullition le chlorure benzylique avec une solution hydroacétique de nitrate de cuivre. Cet aldéhyde, cristaux jaunes, F 90°, donne une semicarbazone F 267-270° et une dinitrophénylhydrazone, F_{inst} 305°.



Alcool méthoxy-2 nitro-5 benzylique (IV *a*) [6]. — Cet alcool s'obtient avec un rendement de 80 % par hydrolyse directe du chlorure (I) dans une solution aqueuse bouillante de carbonate de potassium à 5 %. Assez soluble dans l'eau chaude, il cristallise par refroidissement en aiguilles jaune pâle, F 124°,5 (après recristallisation dans l'alcool), *phényluréthane* (IV *b*) F 150°. Son ester acétique (IV *c*) aiguilles incolores (alcool), F 72°, a été préparé directement par action du chlorure (I) sur l'acétate de sodium en solution acétique.

Alcool amino-5 méthoxy-2 benzylique (V *a*). — La réduction de l'alcool méthoxy-2 nitro-5 benzylique en aminoalcool correspondant s'effectue quantitativement par voie catalytique en présence de nickel de Raney en opérant en solution dans l'alcool absolu à la température ordinaire avec une pression d'hydrogène de l'ordre de 850 mm Hg. Aiguilles incolores (alcool) F 114°, cet alcool donne un chlorhydrate, F_{inst} 195°, et un picrate, F_{inst} 135°. Par réduction de l'acétate de méthoxy-2 nitro-5 benzyle (IV *c*) dans les mêmes conditions, on obtient l'*acétate d'amino-5 méthoxy-2 benzyle* (V *b*). Le dérivé diacétylé : *acétate de l'alcool méthoxy-2 N-acétylamino-5 benzylique* (V *c*) a été obtenu par action du chlorure d'acétyle sur l'alcool aminé en présence de carbonate de potassium (cristaux incolores F 110-112°). L'alcool amino-5 méthoxy-2 benzylique se diazote normalement et le chlorure de diazonium obtenu copule avec le β-naphtol en donnant un hydroxyazoïque rouge sang F 167-168°.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) R. Quelet, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1411; *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1934, p. 539.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 33, (4), 1923, p. 313.

(3) G. Bends, J. Culvenor, J. Goldsworthy, K. Kirby et R. Robinson, *J. chem. Soc.*, 1950, p. 1130.

(4) Cet aldéhyde prend naissance par nitration de l'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique : A. Hodgson et W. Smith, *J. Indian chem. Soc.*, 49, 1930, p. 408.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 7, 1867, p. 106.

(6) L'alcool méthoxy-2 nitro-5 benzylique obtenu tout d'abord à partir de l'aldéhyde par Jacobs et Heidelberger, *J. biol. chem.*, 20, 1915, p. 675, prend naissance en faible proportion par action du méthanal sur le para-nitranisole : F. Calvet et M. Méjuto, *An. Soc. Española, Fis. Quim.*, 30, 1932, p. 767.

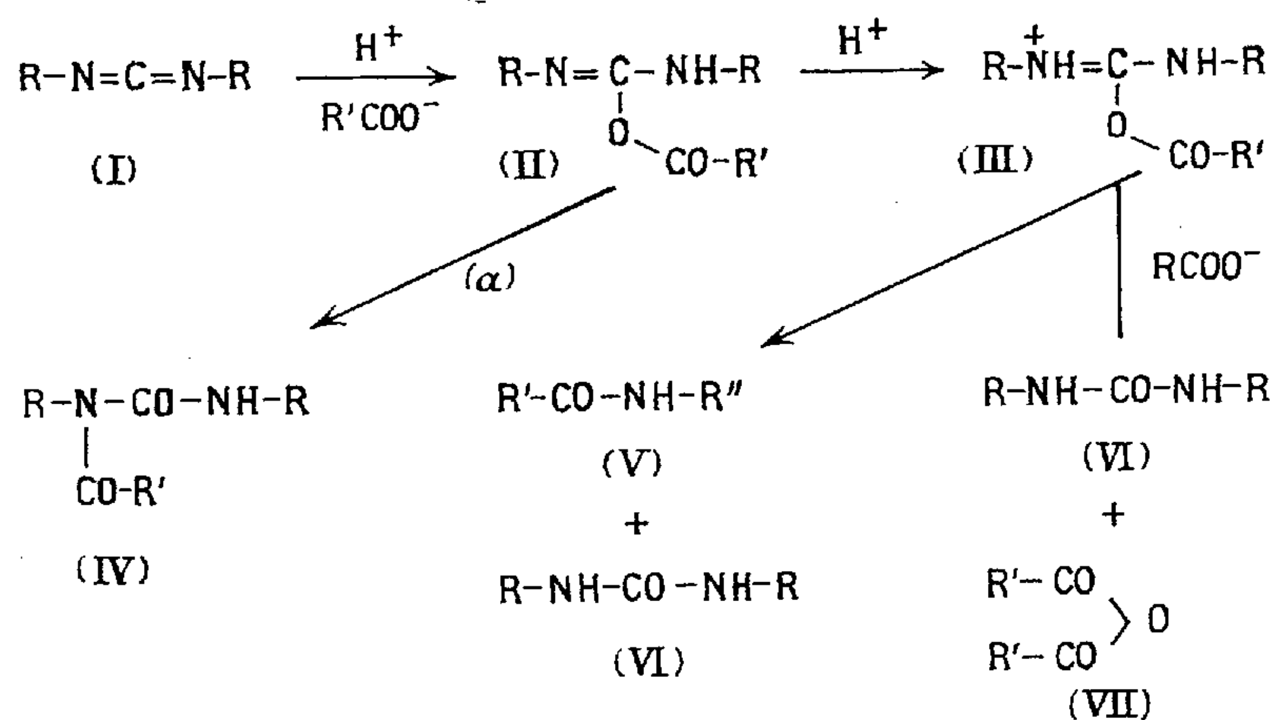
(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie organique, II.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des carbodiimides : leur application à la préparation des amides.* Note (*) de MM. **André Buzas**, **Christian Egnell** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

En présence de bis-cyclohexylcarbodiimide, les acides carboxyliques sont facilement transformés en amides, par l'action des amines correspondantes. Étude des meilleures conditions opératoires.

Les carbodiimides R—N=C=N—R', découverts en 1874 [1], avaient été très peu étudiés jusqu'à ces dernières années. Ils viennent récemment d'être proposés, surtout pour l'identification des acides, avec lesquels ils donnent facilement les acylurées cristallisées [2], puis tout dernièrement comme réactifs d'estérification [3] ou d'amidification [4].

En ce qui concerne cette dernière réaction, on envisage généralement [5] un mécanisme comme le suivant :



Il semble que le premier terme de la réaction soit la forme isoamide (II) de l'acylurée. Ce composé intermédiaire peut alors soit s'isomériser en acylurée (IV), ceci constituant ici une réaction parasite (*a*), soit réagir de diverses façons aboutissant à l'urée disubstituée (VI), accompagnée ou non de l'amide cherchée.

En vue d'étudier cette réaction et de déterminer les meilleures conditions d'amidification, nous avons effectué divers essais, en utilisant le bis-cyclohexylcarbodiimide [6].

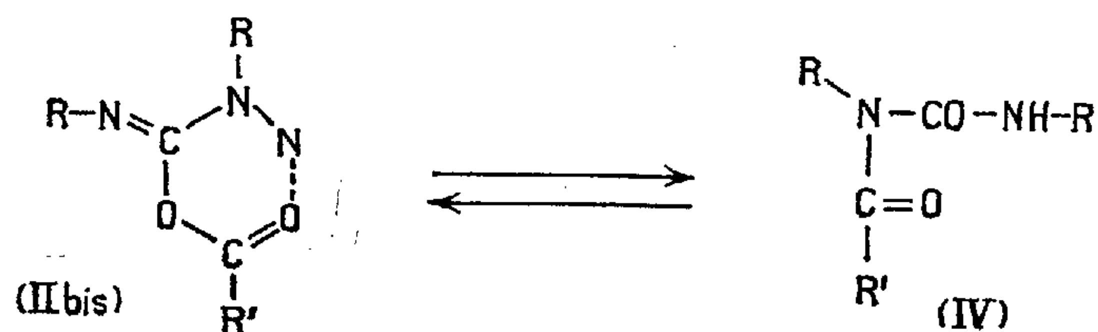
Dans une première série d'essais, nous avons étudié l'amidification de l'acide phénylacétique (1,1 mol) par l'aniline (1 mol) en présence de bis-cyclohexylcarbodiimide (1 mol) en changeant le solvant, la température et la durée de contact (tableaux A, B et C). Voici ce qu'on peut en conclure :

1° Le solvant peut être choisi avec une certaine latitude, bien que la présence d'une quantité importante d'eau abaisse sensiblement le rendement. D'autre part, le meilleur rendement en amide, qui correspond aussi à la plus petite quantité d'acylurée formée, correspond au cas où les solvants utilisés sont les moins polaires.

2° Une température assez basse, inférieure à 20°, est nettement préférable.

3° Enfin, il est inutile de prolonger la réaction au-delà de 3 h. La fin de précipitation de la bis-cyclohexylurée suffisant généralement à apprécier la fin de réaction.

On voit d'autre part que la réaction parasite, qui conduit à l'acylurée, ne peut être complètement évitée. On peut considérer que ceci confirme le mécanisme envisagé plus haut. En effet, cette réaction résulte simplement de l'isomérisation de la forme isoamide (II) en acylurée (IV), en principe légèrement plus stable. On sait cependant que l'équilibre entre ces deux formes est, en général, moins défavorable à la forme isoamide que l'équilibre analogue céto-énol ne peut être défavorable à la forme énolique. On peut, d'autre part, penser ici que la stabilité de la forme isoamide se trouve accentuée par la possibilité de chélation (II *bis*).



L'examen de nos résultats montre en effet que les conditions défavorables aux liaisons hydrogène : — élévation de température, solvant à constante diélectrique élevée, — augmentent le pourcentage en acylurée et abaissent celui en amide.

Dans une autre série d'essais, nous avons appliqué la réaction :

1° à des acides divers, en présence d'aniline (tableau D);

2° à des amines diverses, en présence d'acide acétique (tableau E).

TABLEAU A.

Durée : 3 h. Température : 0°.

Solvant.	Urée disubstituée (VI)	Amide (V) (%).	Acylurée (IV) (%).
C_2H_5OH absolu	84	65	19,5
» 50 % H_2O	83	56	22
THF	85	71	14
» 20 % H_2O	86	63	17
» 50 % H_2O	87	57	17
Benzène	82	88	10,5
Dioxane	87	89	11

TABLEAU B.

Solvant : THF. Durée : 3 h

Température (°C).	Urée disubstituée (VI). (%).	Amide (V) (%).	Acylurée (IV) (%).
0	85	71	14
20	80	58	22
40	77	53	29
70	66	54	35

TABLEAU C.

Solvant : THF. Température : 0°.

Durée.	Urée disubstituée (VI) (%).	Amide (V) (%).
30 mn	28	(*)
1 h	66	(*)
3 h	85	71
8 h	85	70
8 jours	89	73

(*) Les résultats en amide ne sont pas donnés car, après essorage du dicyclohexylurée, la réaction se poursuit d'elle-même, en revenant à la température ambiante.

TABLEAU D.

Amine : Aniline.

Acides.	Amide (%).
Acétique	78
Monochloracétique	83
Trichloracétique	84
Phénylacétique	71
Benzoïque	77
Succinique (mono)	80
» (di)	79
Fumarique	86
Maléique	81
Undécylénique	62

TABLEAU E.

Acide : Acide acétique.

Amines.	pK_B.	Amide (%).
Butylamine	3,4	27,5
Phényléthylamine	4,2	25
Benzylamine	4,7	36
p-phénylènediamine	8,0	76
p-toluidine	8,7	72
Phénylhydrazine	8,8	68
Aniline	9,4	78
o-phénylènediamine	9,5	64
o-toluidine	9,5	66
Naphtylamine	10,1	74

Si la nature et l'acidité des acides employés influent peu sur le rendement en amide, il semble par contre, que les amines conduisant aux meilleurs rendements soient celles qui sont les plus faiblement basiques.

Nous poursuivons cette étude pour préciser aussi bien le mécanisme de la réaction que ses diverses applications.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) W. WEITH, *Berichte der deutsch. Chem. Gesell.*, 7, 1874, p. 10.
(2) H. G. KHORANA, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2081.
(3) *Huben Weyl*, 8, p. 178 et 521; 11, n° 2, p. 7 et 8; P. T. GILHAM et G. M. TENER, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 542.
(4) J. C. SHEEHAN et G. P. HESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1067; H. G. KHORANA. *Can. J. Chem.*, 31, 1953, p. 585-588.
(5) H. G. KHORANA, *Chem. and Ind.*, 1955, p. 1087.
(6) G. AMIARD et R. HEYMES, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1360.

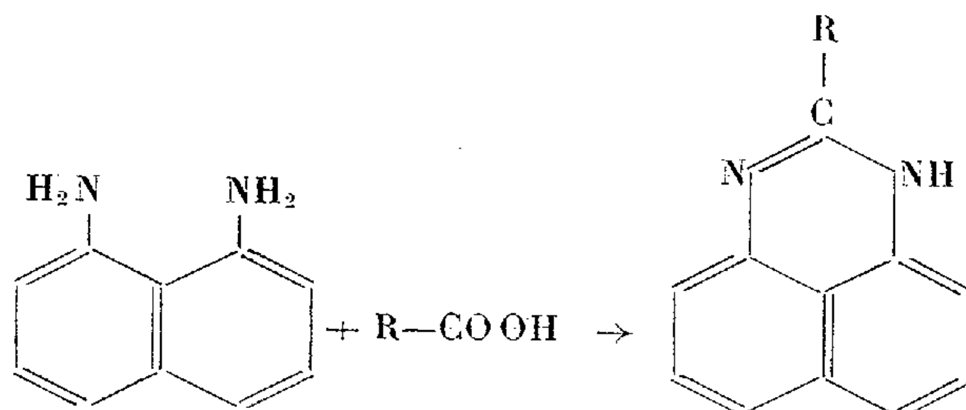
(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique, Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dihydro-*1.3 *périmidines substituées en position* 2. Note de Mlle **Nicole Vinot**, présentée par M. Marcel Delépine.

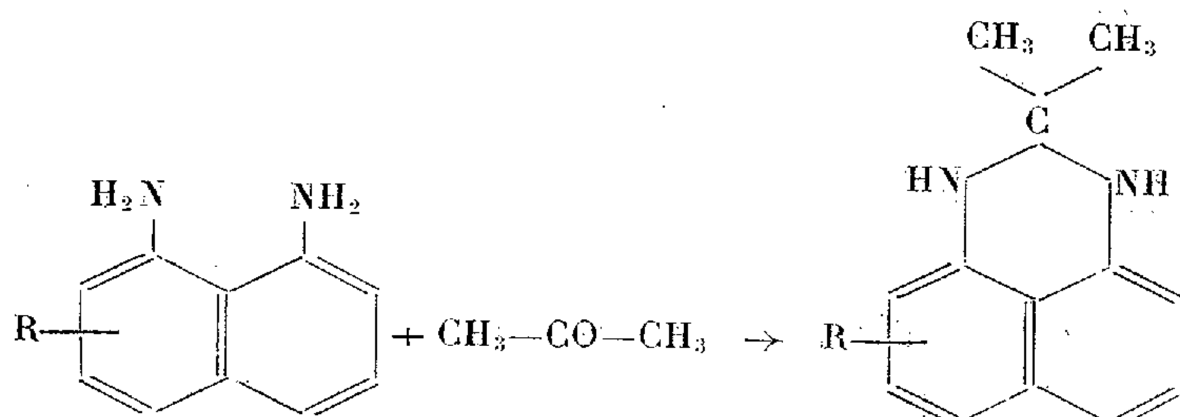
Le diamino-1.8 naphtalène se condense, à chaud, avec les aldéhydes aliphatiques et aromatiques en donnant, avec des rendements de l'ordre de 50 à 70 %, les dihydropérimidines substituées en position 2 correspondantes; toutefois, l'aldéhyde formique, l'acétaldéhyde et le benzaldéhyde n'ont fourni que des résines.

Le diamino-1.8 naphtalène a des propriétés qui le rapprochent des orthodiamines. En particulier, il réagit facilement avec les dérivés carbonylés pour donner des composés hétérocycliques.

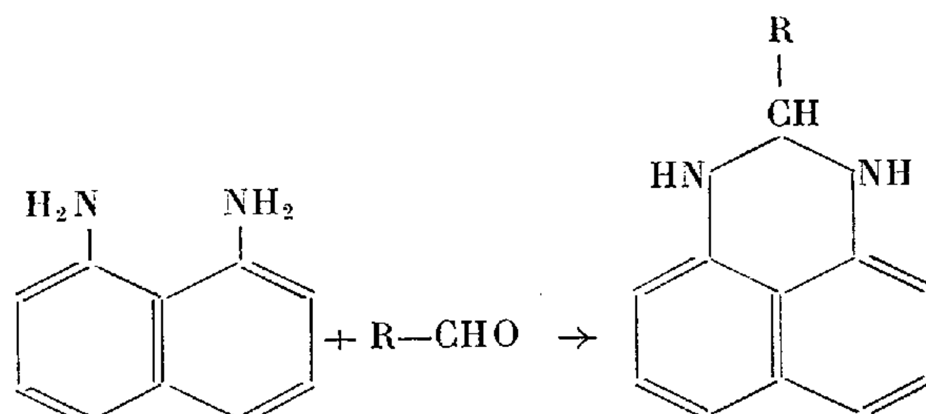
Sachs et ses collaborateurs (1) ainsi que Buu-Hoï (2), récemment, ont fait une étude systématique de l'action des acides (ou des anhydrides et des chlorures d'acides) sur le diamino-1.8 naphtalène. Ils ont obtenu des hétérocycles auxquels ils ont donné la nom de périmidines.



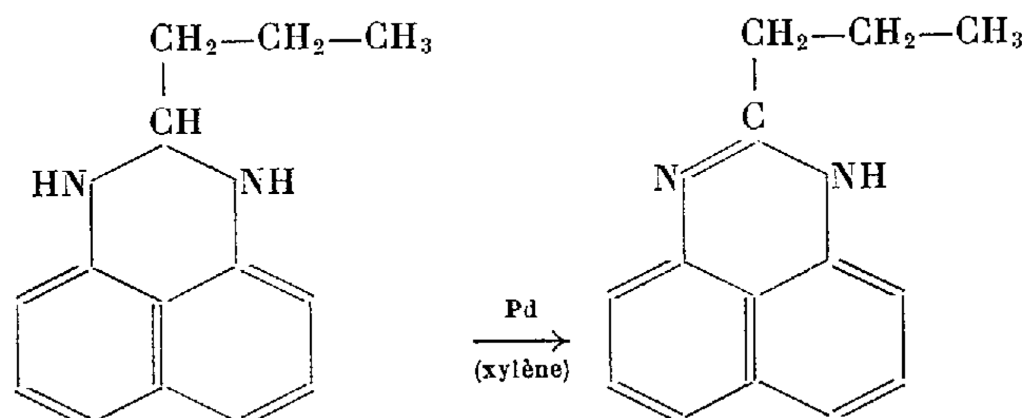
Quelques essais de condensation des diamino-1.8 naphtalènes ont été effectués avec les cétones et en particulier avec l'acétone. Ils ont conduit à la préparation de dihydro-1.3 périmidines substituées en position 2 (3). Cette réaction a servi à l'identification des diamino-1.8 naphtalènes substituées.



A notre connaissance, l'étude de l'action du diamino-1.8 naphtalène sur les aldéhydes n'a jamais été envisagée. Nous avons obtenu par condensation directe les dihydro-1.3 périmidines substituées en position 2.



Les dihydropérimidines ont été identifiées par formation de dérivés diacétylés. La déshydrogénation catalytique (Pd sur charbon, dans le xylène) de l'un des composés obtenus ($R = —CH_2—CH_2—CH_3$) a fourni la périmidine correspondante; F 160-161°; Sachs (*loc. cit.*) indique F 157°.



Les dihydropérimidines que nous avons préparées sont des solides blancs, à points de fusion plus bas que les périmidines connues correspondantes.

La méthode de préparation est simple : une molécule de diamino-1.8 naphtalène est traitée par une molécule d'aldéhyde dans un solvant (alcool ou carbure aromatique) à 50-60° pendant 30 mn. Le solvant est éliminé sous vide; dans la majorité des cas, le produit cristallise directement. Il est purifié par cristallisation dans l'alcool dilué.

Produits préparés. — *Ethyl*-2 *dihydro*-1.3 *périmidine* (obtenue par action de l'aldéhyde propionique sur le diamino-1.8 naphtalène, Rdt 71 %) : solide, blanc, F 78-80°; analyse : $C_{13}H_{14}N_2$, calculé %, C 78,85; H 7,13; N 14,15; trouvé %, C 78,44; H 7,80; N 14,27. Dérivé diacétylé, F 106-108°; analyse : $C_{17}H_{18}N_2O_2$, calculé %, C 72,40; H 6,43; N 9,93; trouvé %, C 72,58; H 6,77; N 9,92.

(*Diéthoxyméthyl*)-2 *dihydro*-1.3 *périmidine* (à partir du monoacétal du glyoxal, Rdt 50 %) : solide, blanc, F 65-66°; analyse : $C_{16}H_{20}N_2O_2$, calculé %, C 70,65; H 7,41; N 10,68; trouvé %, C 70,35; H 7,45; N 10,52. Dérivé diacétylé, F 148-149°; analyse : $C_{20}H_{24}N_2O_4$, calculé %, C 67,47; H 6,80; N 7,87; trouvé %, C 67,44; H 7,02; N 7,86.

Propyl-2 *dihydro*-1.3 *périmidine* (obtenue à partir de l'aldéhyde butylique, Rdt 71 %) : solide, blanc, F 79-80°; analyse : $C_{14}H_{16}N_2$, calculé %, C 79,31; H 7,61; N 13,22; trouvé %, C 79,71; H 8,07; N 13,26. Dérivé diacétylé, F 128-130°; analyse : $C_{18}H_{20}O_2N_2$, calculé %, C 73,03; H 6,81; N 9,46; trouvé %, C 72,99; H 6,70, 9,78.

Hexyl-2 dihydro-1.3 périmidine (obtenue à partir de l'aldéhyde heptylique, Rdt 52 %) : solide, blanc, F 57-58°; analyse : $C_{17}H_{22}N_2$, calculé %, C 80,38; H 8,73; N 11,03; trouvé %, C 80,27; H 9,13; N 10,86. Dérivé diacétylé, F 79-80°; analyse : $C_{21}H_{26}N_2O_2$, calculé %, C 74,62; H 7,75; N 8,29; trouvé %, C 74,47; H 7,86; N 8,30.

(*Méthylènedioxy-3'.4' phényl*)-2 *dihydro-1.3 périmidine* (obtenue à partir du pipéronal, Rdt 77 %) : solide, blanc, F 159-160°; analyse : $C_{18}H_4N_2O_2$, calculé %, C 74,54; H 4,87; N 9,63; trouvé %, C 74,07; H 5,27; N 9,80.

(*Hydroxy-2' méthoxy-3' phényl*)-2 *dihydro-1.3 périmidine* (obtenue à partir de la vanilline, Rdt 50 %) : solide, blanc, F 189-190°; analyse : $C_{18}H_{16}N_2O_2$, calculé %, C 74,03; H 5,52; N 9,59; trouvé %, C 74,19; H 5,95; N 10,13.

(*Hydroxy-2' phényl*)-2 *dihydro-1.3 périmidine* (obtenue à partir de l'aldéhyde salicylique, Rdt 78 %) : solide, blanc, F 196-197°; analyse : $C_{17}H_{14}N_2O$, calculé %, C 77,93; H 5,39; N 10,69; trouvé %, C 78,00; H 5,78; N 10,60.

Les essais de condensation du diamino-1.8 naphtalène avec le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le benzaldéhyde ont abouti à des résines.

(1) F. SACHS, *Ann. Chem.*, 365, 1909, p. 53 à 166; F. SACHS et M. STEINER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 3644.

(2) N. P. BUU-HOÏ, P. JACQUIGNON et M. MARTY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 461.

(3) H. H. HODGSON, E. R. WARD et J. S. WHITEHURST, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 454; H. H. HODGSON et J. S. WHITEHURST, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 80.

(*Laboratoire de Chimie organique, II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de la geissospermine.* Note de MM. **Francis Puisieux** et **Alain Le Hir**, présentée par M. Marcel Delépine.

La structure de la geissospermine (I), alcaloïde principal du « paô-pereira » *Geissospermum læve* (Vellozo) Baillon (Apocynacées), est confirmée par l'étude de la méthylcarbogeissoschizoline (IV), obtenue par condensation de la geissoschizoline (III) avec l'acétaldéhyde.

Le geissospermine (I), hydrolysée par l'acide chlorhydrique 2 N ([1]), donne, d'une part, un aldéhyde, la geissoschizine (II) (forme énolique) et, d'autre part, la geissoschizoline (III) dont les structures ont été établies ([2]) à ([6]) et qui, en milieu acétique, s'unissent pour redonner la geissospermine ([5]).

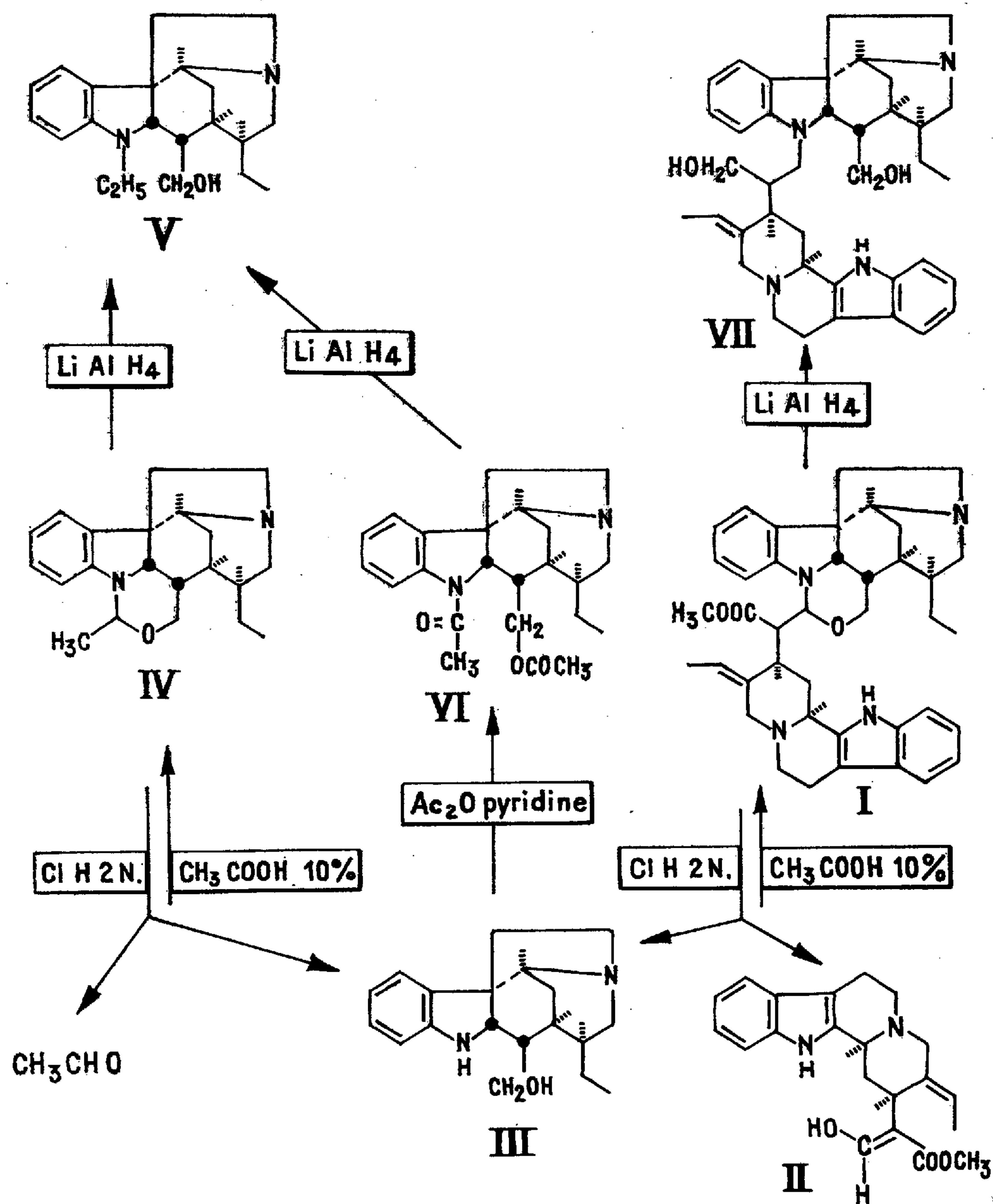
Dans une Note précédente, nous avions proposé avec M.-M. Janot, R. Goutarel et J. Le Men ([5]) la formule (I) comme étant la plus probable pour cet alcaloïde. Cette structure est confirmée par l'étude de la méthylcarbogeissoschizoline (IV), obtenue par condensation de la geissoschizoline avec un aldéhyde moins complexe que la geissoschizine : l'acétaldéhyde.

Dans l'acide acétique à 10 %, à pH 5, la geissoschizoline (III) et l'acétaldéhyde se condensent pour donner la méthylcarbogeissoschizoline (IV) qui cristallise sous forme de monoiodométhylate, F 245°, $[\alpha]_D^{20}$ + 3° (méthanol), $C_{21}H_{28}ON_2$, ICH_3; calculé %, C 56,65; H 6,69; N 6,00; trouvé %, C 56,8; H 6,9; N 5,8. Spectre ultraviolet : max. : λ 255 mμ, log ε 4,1 ; λ 305 mμ, log ε 3,49. La méthylcarbogeissoschizoline est l'homologue supérieur de la carbogeissoschizoline déjà décrite ([4]), ([5]).

Hydrolysée par l'acide chlorhydrique 2 N, la méthylcarbogeissoschizoline (IV) redonne la geissoschizoline et l'acétaldéhyde (caractérisée sous forme de chlorhydrate de dinitro-2.4 phénylhydrazone). Réduite par $LiAlH_4$, elle fournit la N-éthylgeissoschizoline (V), F 189°, $[\alpha]_D^{20}$ — 15° (méthanol), $C_{21}H_{30}ON_2$; calculé %, C 77,25; H 9,26; N 8,58; 1 « H » 0,31; 1 N—CH_3 4,61; trouvé %, C 77,3; H 9,4; N 8,5; 1 « H » 0,30; 1 N—CH_3 3,31. Spectre ultraviolet : max. : λ 260 mμ, log ε 4,04; 315 mμ, log ε 3,53. La structure de la N-éthylgeissoschizoline (V) est confirmée par son obtention par réduction, au moyen de $LiAlH_4$, de la diacétylgeissoschizoline (VI) déjà décrite ([4]), ([7]), ([8]).

La geissospermine (I) se comporte exactement de la même façon que la méthylcarbogeissoschizoline (IV) vis-à-vis des acides et de $LiAlH_4$, ce qui prouve la présence, dans la geissospermine, d'un cycle tétrahydrométoxazine, identique à celui de la méthylcarbogeissoschizoline. Dans le cas des acides, l'aldéhyde obtenu est la geissoschizine. Par réduction au moyen de $LiAlH_4$, la geissospermine (I) donne le geissospermol (VII), $C_{39}H_{50}O_2N_4$. Ce dérivé déjà décrit ([1]), ([5]), ne possède plus de méthoxyle

et son spectre infrarouge ne présente plus de bande ester. La présence de deux fonctions alcool est confirmée par l'obtention d'un dérivé diacétylé amorphe, dans lequel les deux groupements acétoxy ont été caractérisés par le spectre infrarouge et par dosage (2 $COCH_3$, calculé %, 5,5; trouvé %, 4,7).



Il est à noter que K. Wiesner, W. Rideout et J. A. Manson ([9]) par traitement de la geissospermine par Li Al H_4, semblent avoir réalisé l'ouverture du cycle tétrahydrométoxazine, sans réduire la fonction ester. Ils ont obtenu ainsi une dihydrogeissospermine. Par contre, H. Rapoport et ses collaborateurs ([10]) ont vraisemblablement réduit la fonction ester par l'ammoniac liquide, sans ouvrir le cycle tétrahydrométoxazine.

La formule (I) de la geissospermine correspond à la configuration absolue (les atomes d'hydrogène en position β, c'est-à-dire placés au-dessus du plan de la molécule, sont représentés par des points noirs et les liaisons en position α par des pointillés).

(1) M.-M. Janot, R. Goutarel, A. Le Hir et F. Puisieux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 108.
(2) H. Rapoport, R. J. Windgassen, N. A. Hughes et T. P. Onak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3166.
(3) F. Puisieux, R. Goutarel, M.-M. Janot et A. Le Hir, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1369.
(4) F. Puisieux, A. Le Hir, R. Goutarel, M.-M. Janot et J. Le Men, *Ann. Pharm. franç.*, 17, 1959, p. 626.
(5) F. Puisieux, R. Goutarel, M.-M. Janot, J. Le Men et A. Le Hir, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1285.
(6) M.-M. Janot, J. Le Men, A. Le Hir, J. Lévy et F. Puisieux, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4383.
(7) A. Bertho, M. Koll et M. I. Ferosie, *Ber.*, 1959, p. 2581.
(8) H. Rapoport, T. P. Onak, N. A. Hughes et M. G. Reinecke, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 1958, p. 1601.
(9) K. Wiesner, W. Rideout et J. A. Manson, *Experientia*, 9, 1953, p. 369.
(10) H. Rapoport, R. J. Windgassen, N. A. Hughes et T. P. Onak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4404.

(Laboratoire de Pharmacie galénique, Faculté de Pharmacie, Paris.)

MINÉRALOGIE. — *Sur une poussière transportée par le vent en mer Rouge.* Note (*) de M. **André Cailleux**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Si la composition minéralogique de poussières transportées par le vent en mer a été parfois étudiée, en revanche leur composition chimique et surtout granulométrique ne l'a guère été. Est-elle semblable à celle des lœss et autres limons éoliens? Pour répondre à cette question, M. René de Cayeux, lieutenant de la Marine marchande, a recueilli pour nous un échantillon de poussière apportée par le vent le 27 juillet 1958, sur son bateau, en mer Rouge, au large de l'île Djebel Tehir, à 110 km des côtes d'Afrique, vers 15° 30° N et 41° 40′ E. L'endroit choisi pour la récolte fut les parois verticales de bois de la superstructure, parois au début parfaitement propres, ayant été lavées préalablement à grande eau. Le vent très fort, qui soufflait du Nord-Ouest, y avait plaqué les poussières, qui s'étaient collées grâce aux embruns. La récolte fut faite en raclant l'enduit de poussière avec le doigt; elle s'éleva à 20 g.

L'analyse chimique, effectuée au Laboratoire de Minéralogie du Muséum par M. Patureau, a montré une partie soluble dans l'eau, provenant surtout des embruns et ayant de fait à peu près la composition de l'eau de mer, sauf un léger excès de sulfate de calcium; et une partie insoluble qui a donné pour 100 g :

SiO_2	56,05	Na_2O	2,15
Al_2O_3	15,50	K_2O	1,70
Fe_2O_3	8,45	TiO_2	1,45
MnO	0,15	P_2O_5	0,25
MgO	3,30	H_2O	4,65 (*)
CaO	6,35		

(*) Dont 1,55 part à 100°C.

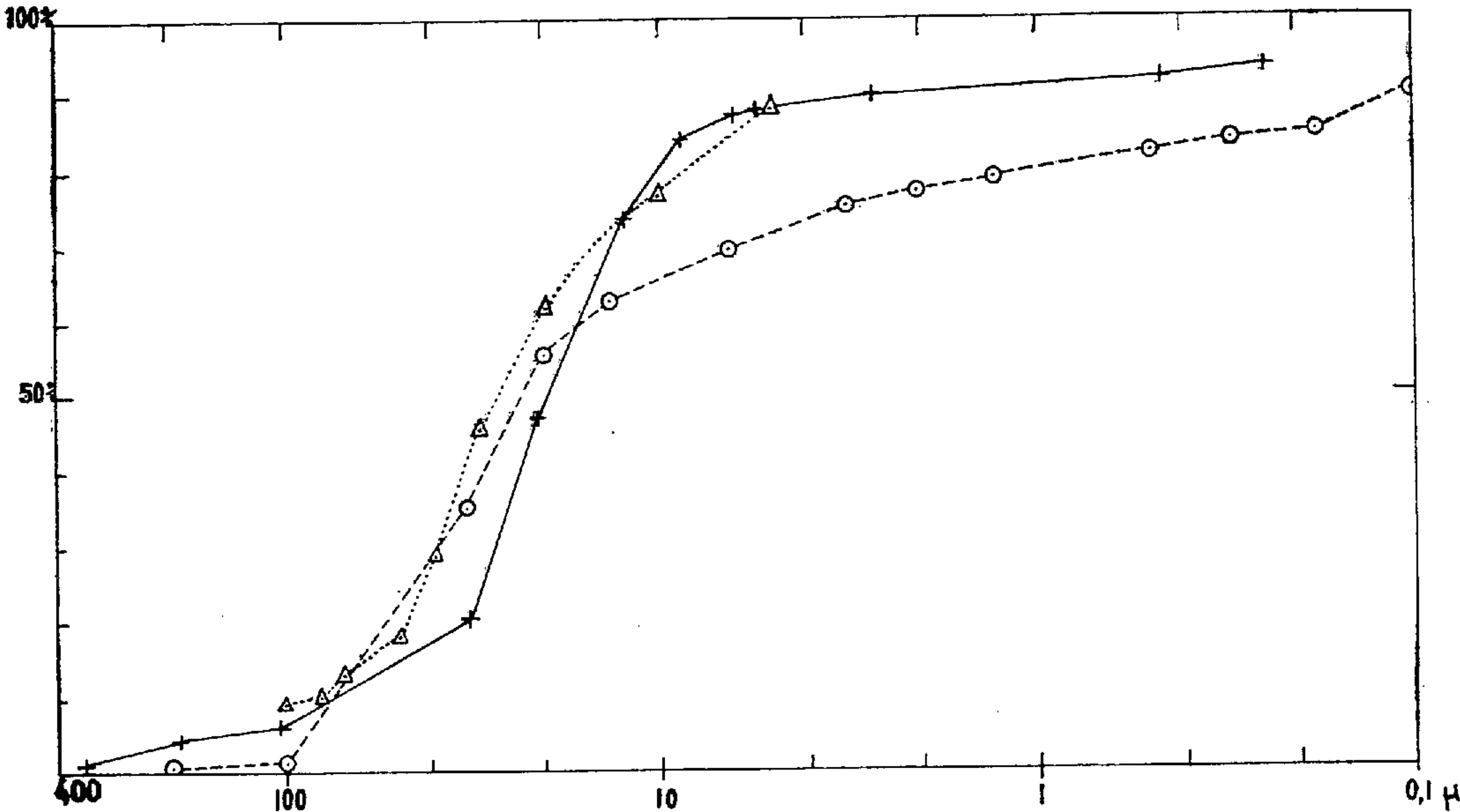
C'est à peu près la composition moyenne d'une diorite intermédiaire entre celles du granite et du basalte, ou de sédiments de composition analogue.

Granulométriquement, l'échantillon tout venant est composé surtout d'agrégats de 1600 à 10 μ. Le tamisage à sec, effectué par M[lle] Fée, donne une médiane de 110 μ. Les grains qui composent les agrégats sont accolés par le sel des embruns; le moindre contact suffit à les désagréger, 5 g du tout venant ont été alors traités suivant la méthode classique de dispersion, dans 6 ml de H_2O_2 à chaud cet essai n'a pas montré trace de matière humique. On a ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on a fait bouillir; l'effervescence a durée moins de 1 s. Puis l'échantillon a été centrifugé 6 ou 7 fois, chaque fois dans 250 ml d'une nouvelle eau, pendant 7 mn. Le résidu insoluble a été tamisé et la fraction inférieure à 32 μ a été

traitée à la pipette. Le résultat de cette analyse granulométrique est le suivant :

Largeur (µ).	Pourcentages cumulés.	Largeur (µ).	Pourcentages cumulés.
510		12	
	1,1		84,2
360		8,6	
	4,3		87,1
189		6,2	
	6		87,6
104		5,5	
	20,4		89,9
32		2,7	
	46,6		92,1
21		0,46	
	73,3		93,6
12		0,24	

La distribution n'est gaussienne ni en abscisses arithmétiques, ni en abscisses logarithmiques. Mais son trait le plus frappant est l'extrême analogie avec les lœss (*fig.*) et avec les poussières transportées par le vent



Pourcentages cumulés des poids des particules supérieures à une dimension donnée (en abscisses). Croix et trait plein : Poussière en mer Rouge. Cercles et trait interrompu : Lœss villafranchien de Saint-Vallier (Drôme), coll. F. Bourdier. Triangle : Poussière éolienne près de Fairbanks (Alaska), d'après T. L. Péwé.

en pays froid. La largeur médiane est ici de 20 µ (24 dans le lœss de Saint-Vallier; environ 30 dans une poussière récoltée à 1,5 m au-dessus du sol au front du Skeidarar JöKull en Islande, en 1936; 28 dans une poussière apportée par le vent, récoltée par Pewe en Alaska. La fraction de 50 à 10 µ forme 67 % du total, ce qui classe cette poussière en plein dans le domaine des lœss [Doormaal (1), Russell (2), Stephan (3)], et la sépare au contraire nettement des limons de rivière. Ainsi la granulométrie d'une poussière transportée par le vent peut être la même sous climat froid et sous climat chaud; il faut donc être prudent dans l'interprétation climatique des lœss [Wernert (4) Cailleux (5)].

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) *Onderzoekingen betreffende de Lössgronden van Zuid-Limburg*, Wageningen, 1945, p. 1-94.

(2) *Soc. Amer. Bull.*, 1944, p. 1-40.

(3) *Cahiers Géologiques*, 1960 (sous presse).

(4) *Sédim. et Quaternaire*, Bordeaux, 1949, p. 285-292.

(5) *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, n° 240, 51, 1953.

(Laboratoire de géologie, S. F. C. N., 12 *rue Cuvier, Paris.)*

CRISTALLOGRAPHIE. — « *Assemblage liaisons* » *et structure cristalline.* Note de M. **Joseph D. H. Donnay** et Mme **Gabrielle Donnay**, transmise par M. Jean Wyart.

Des extinctions accidentelles, se juxtaposant aux extinctions systématiques du groupe morphologique, pour les faces d'une zone normale à un plan de symétrie indiquent, en projection sur le plan de symétrie, l'existence d'une maille sous-multiple, pseudo-maille de la structure, maille vraie de l'assemblage liaisons.

La loi de Bravais servit à Mallard et à G. Friedel à déterminer le réseau à partir de l'importance relative des formes cristallines; sa généralisation ([1]) permit d'établir le groupe spatial morphologique ([2]). Celui-ci, nous l'avons montré, peut différer du groupe spatial structural, qu'on détermine aux rayons X. Rien d'étonnant, car ces deux groupes expriment la *symétrie de position* d'assemblages périodiques différents représentant des propriétés distinctes : assemblage d'atomes (rayons X), assemblage des points d'application des chaînes de liaisons périodiques ([5]) « assemblage liaisons » (développement morphologique) : à propriétés différentes, symétries différentes. Ainsi s'expliquent la plupart des anomalies à la loi de Bravais généralisée.

Même si l'on abandonne l'espoir chimérique de tirer le groupe structural des données de la morphologie, de nouvelles difficultés surgissent. L'analyse morphologique fournit, sur l'assemblage liaisons, des renseignements déduits des formes générales *hkl* (maille et mode du réseau), des faces perpendiculaires aux plans de symétrie (nature de ces plans, avec ou sans glissement), des faces normales aux axes de symétrie (nature de ces axes, hélicoïdaux ou non). Or, dans de nombreux cas, la conclusion relative à une zone normale à un plan de symétrie, par exemple, s'avère incompatible avec les autres résultats, en ce sens qu'elle ne cadre dans aucun groupe spatial. Le phénomène est analogue à celui des extinctions accidentelles observables aux rayons X lorsque tous les atomes se trouvent en positions spéciales (extinctions spéciales) ou lorsque certaines coordonnées atomiques possèdent fortuitement des valeurs particulières, sous-multiples des longueurs d'arêtes de la maille (extinctions structurales). Pareille anomalie est de grande utilité : confrontée au résultat de la diffraction des rayons X, elle nous aide à élucider la projection de la structure sur un plan de symétrie.

Exemple. — Columbite, $FeNb_2O_6$. Morphologie [Taylor ([3])] :

$$a : b : c = 0{,}4023 : 1 : 0{,}3580, \quad P\,man.$$

Structure (Sturdivant; ramenée à l'orientation Taylor) ([4]) : a 5,730, b 14,238, c 5,082 kX, P *can* (D $2h$-14). Avec Taylor, reconnaissons que la zone [(0*kl*)] est *simple* avec face unitaire dominante et résulte donc d'un

treillis réciproque $b^\star c^\star$ de mode primitif. Mais l'importance théorique qu'accorde aux faces (0*kl*) le groupe P*man* est exagérée : dans la liste des formes rangées par ordre de vecteurs réciproques croissants, quatre des cinq formes non-observées sont des 0*kl*. De plus, les pinacoïdes se rangent : *b* (020), *c* (001), *a* (200), alors que les faits réclament l'ordre *b* (020), *a* (200), *c* (002). Il s'ensuit que les formes 0*kl* sont régies par le critère « *k* et *l* pairs », critère inexistant dans les groupes à réseau P lorsqu'on se limite (comme le fait la loi de Bravais généralisée) aux seules extinctions générales. Interprétation : la maille du treillis réciproque $b^\star c^\star$, déjà doublée suivant $c^\star$ par le plan glissant *c* de la structure, doit l'être aussi suivant $b^\star$, ce qui, pour la projection de l'assemblage liaisons sur le plan *bc*, correspond à la bissection de l'arête *b* de la maille plane *bc*. On peut supposer que le vecteur P. B. C. (Hartman et Perdok) (5), résultante de chaîne de liaisons périodique, part de Fe^{2+} pour aboutir à un autre Fe^{2+}; on cherche la position de multiplicité 4 qui puisse produire la bissection de *b* en projection *bc*, sans toutefois bisséquer simultanément *c* en projection *ca* ni modifier le treillis à maille centrée en projection *ab* (puisque, en *ca* et en *ab*, les plans de symétrie de l'assemblage liaisons sont les mêmes que ceux de la structure). Les positions 4 (*a*) et 4 (*b*) sont à rejeter; la position 4 (*c*) convient : c'est, en fait, celle qu'a choisie Sturdivant. Si les Nb^{5+} devaient, eux-aussi, faire partie de l'assemblage liaisons (hypothèse plus restrictive que celle des vecteurs P. B. C.), la position générale 8 (*d*) conviendrait, avec $z = 1/4$ ou $z = 0$, valeurs qui sont précisément celles qu'adopte Sturdivant dans ses deux hypothèses structurales, dont il confirme la première.

(1) J. D. H. DONNAY et D. HARKER, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 274; *Amer. Mineral.*, 22, 1937, p. 446-466.
(2) J. D. H. DONNAY, *Amer. Mineral.*, 24, 1938, p. 184.
(3) E. D. TAYLOR, *Amer. Mineral.*, 25, 1940, p. 123-138.
(4) J. H. STURDIVANT, *Z. Kristallogr.*, 75, 1930, p. 88-108.
(5) P. HARTMAN et W. G. PERDOK, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 49-52 et 521-524.

(*The Johns Hopkins University, Baltimore*
et *Geophysical Laboratory,*
Carnegie Institution of Washington, Washington, États-Unis.)

GÉOLOGIE. — *Foraminifères et stratigraphie dans le Cénomanien et le Turonien des environs de Dijon.* Note (*) de Mlle **Madeleine Malapris** et M. **Pierre Rat**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des Foraminifères du Crétacé supérieur de la région dijonnaise a permis de définir trois zones micropaléontologiques qui ont été mises en corrélation avec les subdivisions stratigraphiques données par les macrofossiles : les deux premières à *Rotalipora* sont cénomaniennes, la troisième dans laquelle débutent les *Globotruncana* assez nettement bicarénées est du Turonien inférieur.

Dans la région dijonnaise, le Crétacé supérieur n'occupe en surface qu'une faible étendue autour de Tanay. Bien que ses affleurements soient médiocres à cause de la mollesse du relief et d'une couverture limoneuse notable, son intérêt n'est pas négligeable car il constitue un témoin entre le Crétacé supérieur du bassin parisien et celui du Sud-Est de la France ou celui du sous-sol bressan traversé en sondages.

Sa composition et sa macrofaune ont été revues en 1939 par C. Arnal qui y signala aussi la présence de Rosalines (1). Grâce à des prélèvements mettant à profit des affleurements fortuits, nous avons pu commencer l'examen de la microfaune, la comparer avec celle du forage effectué récemment par les mines de potasse d'Alsace, quelques kilomètres au Sud à Cessey-sur-Tille, enfin mettre en parallèle les subdivisions stratigraphiques ainsi obtenues avec celles qu'ont donné les macrofossiles.

Les conditions stratigraphiques sont les suivantes :

a. En surface, le Crétacé supérieur de Tanay se dispose en une série monoclinale plongeant doucement vers l'Ouest sous des calcaires lacustres éocènes ou oligocènes formant légère cuesta. On y a reconnu le Cénomanien et le Turonien, mais nous inclinons à penser que les niveaux supérieurs du Turonien manquent.

b. Le forage de Cessey a atteint le Crétacé supérieur sous l'Oligocène détritique continental. Il nous a été utile, en particulier, pour contrôler l'ordre de superposition des éléments recueillis en affleurements.

L'examen de la répartition verticale des microfaunes conduit à distinguer trois niveaux :

I. La zone inférieure est caractérisée par la coexistence de nombreuses *Globotruncana* (*Præglobotruncana* ou *Rotundina*) *stephani* Gandolfi et de *Rotalipora* variées qui toutes appartiennent au groupe *appenninica* Renz (var. *typica* Gandolfi, formes voisines de la variété α Gandolfi, formes tendant vers *R. reicheli* Mornod). En outre on rencontre *Pseudotextulariella cretosa* Cushman et des individus assez nombreux que nous rapprochons par leur aspect extérieur de *Globigerina aumalensis* Sigal mais qui ne sont vraisemblablement pas de vraies Globigérines. Cette faune correspond au niveau à *Schlœnbachia varians* et *Mantelliceras mantelli*. Elle est donc indiscutablement cénomanienne.

II. La seconde zone se singularise par :

a. l'apparition de *Rotalipora* du groupe *cushmani* Morrow-*turonica* Brotzen;

b. l'apparition des *Globotruncana* dont la carène tend à se dédoubler. Une extrême variabilité règne dans ce groupe où l'on peut noter deux tendances dont l'une s'apparente à *Glt. imbricata* Mornod, l'autre à *Glt. renzi* Thalmann-Gandolfi;

c. l'épanouissement des *Rotundina ordinaria* Subbotina à partir, semble-t-il, des formes rapprochées précédemment de *Globigerina aumalensis.*

Subdivisions et datation d'après les macrofaunes (C. Arnal).	Subdivisions d'après les Foraminifères.
Calcaire lacustre éocène ou oligocène.	
TURONIEN.	
4. Craie marneuse à *Terebratulina gracilis*, » *campaniensis*, *Rhynchonella sulcata*	III. *Glt.* groupe *lapparenti*, *Glt.* aff. *imbricata-renzi*, *Rotundina ordinaria*
3. Craie blanche à *Rhynchonella cuvieri*, *Inoceramus labiatus*	
CÉNOMANIEN.	
2. Craie blanche à *Mantelliceras mantelli*, *Turrilites costatus*, *Inoceramus striatus*	II. *Glt.* aff. *imbricata-renzi*, *Glt. stephani* médiocres, *Rotundina ordinaria*, *Rotalipora* gr. *turonica-cushmani*, *Pseudotextulariella cretosa*
1. Marnes crayeuses et craie marneuse à *Schlœnbachia varians*, *Mantelliceras mantelli*	I. *Globigerina?* cf. *aumalensis*, *Glt. stephani*, *Rotalipora* gr. *appenninica*, *Pseudotextulariella cretosa*

Ajoutons que *Pseudotextulariella cretosa* persiste comme les *Glt. stephani* qui, cependant, sont beaucoup moins belles et typiques que dans le niveau sous-jacent. Cette microfaune qui provient des couches supérieures, à *Mantelliceras mantelli* et *Turrilites costatus*, de la craie est encore cénomanienne.

III. La zone supérieure recèle toujours les *Glt.* aff. *imbricata-renzi* ainsi que les *Rotundina ordinaria.* Elle se différencie de la précédente par l'extinction des *Rotalipora,* le développement de *Globotruncana* fran-

chement bicarénées du groupe *lapparenti* qui évoquent soit la sous-espèce *lapparenti* Brotzen, soit la sous-espèce *inflata* Bolli. Ce troisième ensemble correspond au Turonien identifié par les macrofossiles, mais nous n'avons pu le subdiviser pour retrouver les deux zones à *Rhynchonella cuvieri* et à *Terebratulina gracilis* de C. Arnal. Nous pensons qu'il s'agit seulement de Turonien inférieur et que les niveaux plus élevés de l'étage ont été enlevés par l'érosion post-crétacée. En effet les macrofossiles bien caractéristiques des niveaux supérieurs du Turonien de Touraine cités par de Grossouvre ([2]) ou Lecointre ([3]) n'ont pas été signalés à Tanay. De plus le Crétacé du forage de Cessey ne paraît comprendre que la partie inférieure de notre zone III encore sans *Glt. lapparenti lapparenti*.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

([1]) *Bulletin Scientifique de Bourgogne*, 9, 1939, p. 13-23.

([2]) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 17, 1889, p. 475-525.

([3]) *C. R. Congrès des Sociétés Savantes*, Dijon, 1959 (Colloque sur le Crétacé supérieur), p. 415-423.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Dijon.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie du massif de Tanneron (Var et Alpes-Maritimes).* Note de M. **Pierre Bordet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On peut étendre l'appellation de massif de Tanneron à l'ensemble des formations cristallophylliennes qui affleurent au Nord du massif permien de l'Estérel entre Pennafort au Nord du Muy et Cannes. Ainsi défini, celui-ci mesure environ 35 km de long d'Ouest en Est sur une largeur maximale de 13 km. Il est limité, vers le Sud, par les formations sédimentaires et volcaniques de l'Estérel; vers le Nord, par le Trias formant la base des séries secondaires de Provence [1].

Dans ce massif affleure une série de gneiss traversés par quatre formations de roches éruptives :

1° le granite écrasé de Pennafort, équivalent, sinon prolongement, du granite de l'Hermitan, Maures [2];

2° la diorite quartzique de Prignonnet, roche éruptive antérieure au métamorphisme régional et transformée en ortho-gneiss; une roche analogue affleure à l'Est de Grimaud;

3° le granite du Rouet, prolongement vers le Nord du granite du Plan de la Tour; il supporte, dans la région de Castel Diao, les restes de son toit batholitique;

4° la granulite à tourmaline de Grim, petit massif long de 3 km, large de 0,5 km, orienté Nord-Nord-Est—Sud-Sud-Ouest et situé à 1 km au Sud-Est de Saint-Paul-en-Forêt; il est entouré par un réseau de filons aplitiques.

Le massif gneissique lui-même est traversé du Nord au Sud par sept bandes isoclinales que j'ai interprtéées comme autant de fonds de synclinaux. Leur stratigraphie peut se schématiser ainsi :

— série détritique supérieure : schistes et arkoses métamorphiques;

— série volcanique acide : anciens microgranites transformés en gneiss leptynitiques roses; localement (Tanneron) leur structure originelle est conservée;

— série basique, probablement volcanique, représentée par des gneiss noirs à biotite, amphibole ou pyroxène;

— migmatites inférieures, souvent hétérogènes, passant à des embréchites; les faciès œillés sont rares.

Le premier synclinal est formé de micaschistes qui s'appuient à l'Ouest contre le granite de Pennafort; à l'Est, le synclinal est limité par l'accident de Prignonnet, prolongement vers le Nord de l'accident de Grimaud. Des brèches de gneiss, affleurant à l'Ouest de l'accident dans la vallée de l'Endre, sont peut-être à rapporter au Carbonifère (prolongement du bassin du Plan de la Tour).

Le second synclinal est limité à l'Ouest par deux grandes failles entre lesquelles affleure localement la diorite de Prignonnet; vers l'Est, les amphibolites affleurent entre le vallon du Rioutard et l'Endre.

Le bord ouest du troisième synclinal paraît s'étendre du Ribas au vallon du Gabre; son bord est, marqué par des gneiss roses surmontant des amphibolites, se suit du pied de la Gardiette jusqu'à la Haute-Carpénée.

Le quatrième synclinal est caché sur les deux tiers de sa longueur par le bassin carbonifère du Reyran; ce dernier est limité vers l'Est par une très importante zone mylonitique qu'on suit depuis le vallon de la Moure (route nationale n° 97) jusqu'au Flaquier. A partir de la ferme des Muletiers, le bord du synclinal carbonifère quitte vers l'Ouest l'accident et, entre les deux, apparaît le bord oriental du synclinal cristallin caractérisé par les gneiss noirs supportant la série détritique supérieure. Ce synclinal cristallin est bordé, à l'Ouest, par un accident qui passe sous le Carbonifère et dont la localisation exacte est inconnue.

Le flanc ouest du cinquième synclinal apparaît dans le versant oriental du ravin de la Moure avec la succession : migmatites, gneiss noirs, gneiss roses; à hauteur du Planestel, le cœur est rempli par la série détritique sur 2 km; son flanc oriental, écrasé, est marqué par les gneiss roses dans le ravin de l'Argentière. A hauteur du bois de Montauroux, le cœur est entièrement formé par les gneiss roses. Vers le Nord, il se réduit à 1 km de série détritique encadrée par deux bancs de gneiss roses. Il disparaît sous la couverture triasique à hauteur de la Grange Neuve.

Le sixième synclinal n'est représenté que par son flanc est, comportant : gneiss roses, gneiss noirs et migmatites; on le suit en ligne droite de Saint-Jean-d'Estérel à Tanneron, puis de là jusqu'à Peygros.

Enfin le dernier synclinal affleure dans les faubourgs occidentaux de Cannes : les gneiss de la Croix des Gardes appartiennent encore à la série volcanique acide.

La carte géologique montre un changement assez brusque des directions tectoniques : tandis que dans la partie sud du massif, les axes sont orientés Nord 10° Est, ils passent brusquement vers le Nord à une direction Nord 30° Est. Ce changement, qui se produit à hauteur d'une ligne Bagnols-en-Forêt-Pégomas, ne semble pas jalonné par un accident transversal.

La distance séparant les synclinaux successifs est sensiblement de 5 km, sauf entre le 4e et le 5e où passe l'accident du Reyran; si cette région présente une structure isoclinale, l'épaisseur de la série qui a été plissée devait y être faible (quelques milliers de mètres) et du même ordre que celle qui a été observée dans les micaschistes des Maures.

Il paraît certain que le massif du Tanneron prolonge vers le Nord les gneiss de Saint-Tropez qui forment la partie orientale du massif des Maures ([3]). La structure qui vient d'être décrite existe probablement

aussi, plus ou moins oblitérée, dans les gneiss de Saint-Tropez, bien que, jusqu'ici, elle n'y ait pas été reconnue. On peut donc penser que la structure isoclinale, déjà connue dans les Maures à l'Ouest de l'accident de Grimaud, s'étend également à l'Est de celui-ci, ce qui diminue l'importance qui lui a été attribuée. On peut même supposer avec vraisemblance que les séries des micaschistes des Maures et des gneiss de Saint-Tropez-Tanneron, appartiennent au même ensemble géologique et ne diffèrent que par l'intensité du métamorphisme, croissant d'Est en Ouest, qui les affecte : c'est tout au moins ce que suggère l'existence, dans ces deux régions, d'un niveau repère constitué par une série analogue de gneiss noirs et d'amphibolites.

(1) *Feuilles géologiques au 1/50 000e : Cannes, Fayence, Fréjus, Grasse* (sous presse).
(2) P. Bordet, *Bull. Carte géol. Fr.*, 1957, p. 89.
(3) P. Bordet, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1948, p. 106.

(*Laboratoire de Minéralogie, Institut Catholique, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Les domaines de sédimentation dans la zone subbriançonnaise.* Note (*) de MM. **Reynold Barbier** et **Jacques Debelmas**, transmise par M. Léon Moret.

Trois domaines distincts apparaissent nettement : l'un externe, de cordillère, l'autre médian, où alternent sillons et hauts-fonds, le troisième franchement de sillon, mais où certains caractères annoncent l'approche du domaine briançonnais.

Dès 1942, et surtout en 1948, l'un de nous [R. B. ([1])] avait montré qu'au Nord du Pelvoux la zone subbriançonnaise correspondait à trois domaines de sédimentation distincts : l'un externe (zone des Brèches de Tarentaise), l'autre médian (nappe du Pas du Roc), le dernier, le plus interne (donc l'équivalent des unités internes de l'Ubaye), n'étant plus représenté que par quelques blocs-klippes emballés dans la « cicatrice » de la zone des Gypses du Pas du Roc.

Par la suite, de nombreux travaux [R. Barbier ([2]), J. Debelmas ([3]), Y. Gubler ([4]), M. Lanteaume ([5]), M. Latreille ([6])] ont étendu notre connaissance du Subbriançonnais jusqu'à la Méditerranée et mis en évidence de nouvelles unités tectoniques relayant vers le Sud celles de la Maurienne. Mais il s'est avéré que, malgré le nombre et la complexité des écailles ou digitations nouvellement distinguées, on y retrouvait assez nettement les trois domaines de sédimentation précédemment évoqués, dont la continuité et la constance prouvent qu'ils correspondent à des éléments structuraux cohérents.

1. *A l'Ouest, c'est-à-dire en position externe*, le domaine subbriançonnais offre des séries sédimentaires très variées, souvent incomplètes, où une activité tectonique semble avoir été plus ou moins continue pendant tout le Mésozoïque. On peut parler de *faciès de cordillère*. L'évolution se termine toujours, au Lutétien, par l'émission de grandes nappes de conglomérats polygéniques très caractéristiques où abondent les galets cristallins et qui, suivant qu'on se trouve plus ou moins sur l'axe de la cordillère, transgressent des termes d'autant plus profonds.

A ce domaine correspond la *nappe des Brèches de Tarentaise* de R. Barbier, où les caractéristiques précédemment énumérées sont les plus nettes : les conglomérats lutétiens arrivent à reposer parfois jusque sur le Cristallin lui-même. On est évidemment là sur l'axe de la cordillère (*cordillère tarine*).

Au Sud du Pelvoux, dans le secteur durancien, l'*unité de la Martinasse*, définie par M. Latreille ([6]), doit correspondre à la marge orientale du prolongement sud de la cordillère tarine.

Se basant sur les travaux de M. Lanteaume ([5]), l'un de nous [R. B. ([2])] a indiqué récemment que ce domaine frontal devait se retrouver au-delà du massif de l'Argentera (*unité du col de Tende*).

2. *A l'Est de ce domaine vient une zone de paléogéographie complexe* : on y voit alterner, soit horizontalement, soit verticalement, des sédiments néritiques, zoogènes et d'autres de type plus profond, presque azoïques (calcaires à zones siliceuses du Malm-Néocomien, par exemple). Les lacunes sont fréquentes, ainsi que les faciès bréchiques ou microbréchiques. Mais aucune discordance n'y est observable.

A ce domaine correspond la *série du Pas du Roc* [R. Barbier (1)] la *série de Piolit* [M. Latreille (6)] et surtout l'*unité des Séolanes* [D. Schneegans (7), Y. Gubler (8)] caractérisée par un véritable récif-barrière qui s'y installe au Malm. Par places la série de cette unité est suffisamment perturbée pour que le Lutétien soit localement transgressif sur le Malm, avec des conglomérats montrant ou non des galets cristallins. Cette unité se suit par les *écailles du Lac d'Allos* jusque sur le versant nord-oriental de l'Argentera, à la *Cima Piconiera* [Y. Gubler (4)] et dans le « *complexe II* » de R. Malaroda (9).

C'est également à ce domaine que nous rattacherons les unités subbriançonnaises « internes » ou *s. str.* de M. Lanteaume (1958) : on y voit alterner en effet des hauts-fonds où la série évoque celle des Séolanes et des sillons analogues à celui de Piolit.

3. *Plus à l'Est encore, viennent enfin des séries beaucoup plus monotones,* quoique encore assez zoogènes au Lias et au Dogger. Il s'agit d'un sillon de subsidence calme, s'approfondissant peu à peu au cours du Mésozoïque. Nous y rangerons l'*unité du Morgon* [D.Schneegans (7)]. Dans les digitations internes de cette unité, on voit le Lias diminuer d'importance aux dépens du Dogger et même disparaître complètement dans la *série de Vallouise-l'Argentière,* ce qui annonce les abords du géanticlinal briançonnais précisément caractérisé par l'absence à peu près totale de Lias. On notera que cette absence de Lias est la règle dans les unités subbriançonnaises internes au Sud-Est de l'Argentera [M. Lanteaume (5)], mais ce caractère perd ici toute signification car, dans ce secteur, le Lias est extrêmement réduit dès la zone externe.

En résumé, il sera donc commode et justifié de distinguer trois sous-zones subbriançonnaises différentes, rarement toutes présentes sur une même transversale, mais se relayant le long de la chaîne.

1. *Un Subbriançonnais externe,* correspondant à la cordillère tarine *s. str.* et ses prolongements Sud, à série très lacunaire et Lutétien conglomératique à galets cristallins, transgressif et en général fortement discordant : nappe des Brèches de Tarentaise, unité de la Martinasse, unité du col de Tende.

Comme on peut le remarquer, cette sous-zone est très mal représentée au Sud du Pelvoux : étant située au front des unités internes, elle a pu être très morcelée lors de la mise en place du Flysch à Helminthoïdes; ou bien, en raison de sa faible plasticité, elle ne s'est pas décollée et est restée enfouie sous les unités plus internes.

2. *Un Subbriançonnais médian* où la série est plus complète quoique coupée d'oscillations verticales. Les conglomérats lutétiens (avec ou sans galets cristallins mais pas ou peu discordants) ont pu encore y parvenir ou s'y former par places : unité du Pas du Roc, de Piolit, des Séolanes *s. l.* (Séolanes *s. str.*, lac d'Allos, Piconiera, etc.), complexe II de R. Malaroda, unités du Riou Freid, Rocca Barbona, etc. des Alpes maritimes.

3. *Un Subbriançonnais interne*, à série monotone et continue, avec Lias (unité du Morgon) ou sans Lias (unité de Vallouise-l'Argentière).

Ce tableau, forcément schématique, montre malgré tout que la meilleure définition qu'on puisse actuellement donner de la zone subbriançonnaise est qu'elle est une zone de paléogéographie complexe et variable, s'opposant aux zones externe d'une part, briançonnaise d'autre part, qui correspondent à des ensembles beaucoup plus vastes, plus monotones et d'évolution plus lente ou plus homogène.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) R. BARBIER, *Thèse, Mém. Carte géol. Fr.*, 1948.

(2) R. BARBIER, *C. R. Soc. géol. Fr.*, 21 mars 1960.

(3) J. DEBELMAS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 299.

(4) Y. GUBLER, *C. R. Soc. géol. Fr.*, 21 mars 1955 et 17 novembre 1958.

(5) M. LANTEAUME, *Bull. Soc. géol. Fr.*, [6], 8, 1958, p. 651.

(6) M. LATREILLE, *Thèse, Mém. Carte géol. Fr.* (sous presse).

(7) D. SCHNEEGANS, *Thèse, Mém. Carte géol. Fr.*, 1938.

(8) Y. GUBLER, *Bull. Carte géol. Fr.*, 32, n° 174, 1929.

(9) R. MALARODA, *Mém. Inst. géol. Univ. Padova*, 20, 1957.

(Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Grenoble.)

PALÉONTOLOGIE. — *Identification de l'Aquitanien continental dans le bassin de l'Ebre.* Note (*) de MM. **Miguel Crusafont Pairó** et **José Truyols Santonja**, présentée par M. Jean Piveteau.

La stratigraphie des dépôts tertiaires moyens et supérieurs du bassin de l'Ebre, au Nord-Est de la Péninsule ibérique, est confuse, faute de documents paléontologiques caractéristiques. Cette série possède une puissance considérable et va, pour le moins, de l'Yprésien au Pontien, époque avec laquelle se termine le cycle de remplissage sédimentaire.

La plus grande partie des assises est continentale ou lacustre; seules les couches les plus inférieures contiennent des intercalations marines, surtout très développées dans la zone nord-ouest du bassin, et qui ont été datées avec certitude par une riche faune d'Invertébrés. Les couches continentales ou lacustres ont été attribuées à des étages divers par suite de l'extrême rareté de gîtes fossilifères; c'est ainsi que des zones très étendues ont été attribuées indistinctement à l'Éocène ou à l'Oligocène, d'autres à l'Oligocène ou au Miocène.

A l'exception de quelques découvertes isolées et peu significatives, on connaissait jusqu'à présent, dans ce bassin, trois gisements de Mammifères : ceux de Calaf (Depéret, 1899) (1) et Tàrrega (Vidal et Depéret, 1906) (2) sur la bordure orientale et celui de Monteagudo, en Navarre (Navas, 1926; Ruiz de Gaona, Villalta et Crusafont, 1946) (3), dans la zone occidentale. Les deux premiers avaient été attribués au Sannoisien, le troisième au Vindobonien. Étant donnée la distance considérable qui les sépare, le problème de la délimitation Oligocène-Miocène, dans le centre du bassin, s'avérait assez difficile. Toutefois, dans les zones du Nord et du Sud, et grâce à des discordances marginales, quelques auteurs (Fallot et Bataller, puis l'école de Göttingen) ont pu établir la distinction entre Paléogène et Néogène. De récentes découvertes de Mammifères fossiles ont permis de reconnaître quelques étages : Ludien continental à Sampedor (Masachs, Crusafont et Villalta, 1954) (4) et à Sallent (encore inédites); Burdigalien-Vindobonien inférieur à Remolinos (Llamas, 1959) (5).

C'est tout récemment qu'il a été possible de reconnaître la présence de l'Aquitanien continental [quelques anciennes attributions à cet étage avaient bien été faites (Vidal et Depéret, Larrazet) mais rectifiées, dans la suite]. *Palæochœrus meissneri* vient d'être découvert à Tudela, dans la série marneuse rouge « lie-de-vin », où, le siècle dernier, Ezquerra del Bayo avait recueilli un *Trionyx* attribué, avec doute, à *T. maunoir*. Ces terrains avaient été placés dans l'Oligocène, parfois dans l'Oligocène inférieur, ou dans le Miocène.

La série rouge de la Ribera de Tudela constitue la prolongation orientale de celle que Riba avait nommée « faciès de Nájera » et qu'il considérait

déjà comme oligocène (1955). Par ailleurs, les couches de Tudela, sont inférieures à celles qui contiennent les dépôts salifères de Remolinos, à *Cainotherium*, et aux niveaux gypseux de Monteagudo, d'âge vindobonien. La concordance parfaite, qui existe entre l'horizon de Tudela et celui de Monteagudo, leur séparation par une épaisseur probablement supérieure à 350 m, montrent que la série de Tudela doit comprendre aussi le Burdigalien, dans ses niveaux les plus supérieurs (Murchante, Urzante, etc.).

L'existence de l'Aquitanien continental dans la région occidentale du bassin de l'Ebre soulève le problème de sa localisation dans la région orientale où la continuité sédimentaire ne fait aucun doute. Les facies lithologiques sont, ici, différents. Born (1916) ainsi que Vidal et Depéret, considéraient les grès et les marnes rougeâtres de Lérida supérieurs aux molasses de Tarrega, comme devant appartenir au Stampien : dans ces conditions, il ne restait que fort peu d'épaisseur pour le reste de la formation, dont la terminaison, d'âge vindobonien-pontien, constitue le pays de plate-formes échelonnées des Monegros. Mais une analyse de la faune de Tàrrega (en partie encore inédite), telle que nous la connaissons aujourd'hui, nous incite à la supposer stampienne; ceci est corroboré par le fait qu'elle est séparée de celle de Calaf, incontestablement sannoisienne, par une épaisseur d'à peu près 400 m. S'il en est bien ainsi, les grès rouges de l'Urgell, plaine de Lérida, et une partie de la Litera représenteraient l'ensemble Aquitanien-Burdigalien, c'est-à-dire l'équivalent de la série rouge de Nájera et Tudela, de l'autre côté du bassin.

La puissance totale des dépôts tertiaires du bassin de l'Ebre, dans sa région orientale, entre les niveaux à *Bulimus gerundensis*, du Paléocène du Llobregat et le calcaire lacustre d'Alcubierre, du Pontien, pourrait être de l'ordre de 4 000 m. D'après les données de Bomer et de Riba, le Tertiaire continental de la région occidentale de ce même bassin aurait une puissance analogue.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) CH. DEPÉRET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 26, 1899.

(2) CH. DEPÉRET et L. M. VIDAL, *Mém. R. Acad. Cienc. y Art. de Barcelona*, 3 a época, 5, 1906.

(3) M. RUIZ DE GAONA, J. F. VILLALTA et M. CRUSAFONT, *Notas y Comunic. del Inst. Geol. y Min. de Esp.*, nº 16, 1946.

(4) V. MASACHS, M. CRUSAFONT et J. F. VILLALTA, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, nº 13, 1954.

(5) M. R. LLAMAS, *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 57, 1959.

(*Musée de Sabadell.*)

ALGOLOGIE. — *Sur les synapses du* Bornetia secondiflora (*J. Ag.*) *Thuret.* Note (*) de M[lle] **Marie-Louise Priou**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude microscopique du synapse du *Bornetia secundiflora* a montré qu'il constituait une sorte de bouchon, en forme de lentille biconvexe, enchassé dans un orifice de la membrane mitoyenne. Ce synapse est formé de deux membranes sidérophiles séparées par une substance interstitielle à structure striée très marquée.

La question des communications protoplasmiques des Floridées a intéressé de nombreux cytologistes depuis 1843, date à laquelle Zanardini et Kützing les avaient mentionnées; mais toutes les opinions émises à ce sujet sont aussi variées que contradictoires.

Les synapses du *Bornetia secundiflora* sont de grande taille et peuvent atteindre, dans les articles de la base du thalle, 70 μ environ de diamètre.

Qu'ils soient observés sur coupes après fixation ou sur matériel vivant plasmolysé, ils se montrent toujours constitués par deux membranes synaptiques séparées par une substance interstitielle, structure généralement signalée par de nombreux auteurs chez d'autres espèces, et qui a été aussi révélée par F. Miranda, qui, le premier en 1930, étudia les synapses du *Bornetia secundiflora.*

Sur le vivant, le synapse, qui apparaît comme une lentille biconvexe résistante, élastique et constituée par deux membranes en forme de verres de montres soudés sur leurs bords, est enchassé au centre de la membrane transversale séparant deux articles. Cette membrane, de nature pecto-cellulosique, s'épaissit pour former un bourrelet autour du synapse qui se trouve, en quelque sorte, serti dans cet orifice ménagé dans le tégument transversal, opinion émise d'ailleurs par M[me] G. Feldmann (1940 et 1946) pour d'autres Floridées.

Chez le *Bornetia,* la ponctuation est donc ouverte, c'est-à-dire qu'elle n'est pas obturée par une lamelle de la membrane mitoyenne, structure identique à celle signalée par F. Miranda (1930) chez le *Bornetia,* par G. Mangenot (1924), V. Jungers (1933), M. Celan (1940), M[me] G. Feldmann (1940) chez d'autres espèces et enfin par A. Myers, R. D. Preston et G. W. Ripley (1959) chez le *Rhodymenia palmata,* dont les ponctuations furent étudiées au microscope électronique.

Sous l'action ménagée de l'eau de Javel ou d'une solution de potasse caustique, le synapse se détache de son châssis à la façon d'un bouchon, roule sur sa tranche, sans toutefois que les deux disques qui le forment se séparent et glissent l'un sur l'autre comme cela se produit chez le *Griffitsia setacea;* puis ce synapse éclate et se détruit complètement.

Les membranes synaptiques qui forment corps avec la partie externe du cytoplasme, mais dont la séparation est très nette, apparaissent homogènes, réfringentes et se colorent fortement par l'hématoxyline ferrique.

Ces membranes sidérophiles fixent les colorants spécifiques des lipides (noir Soudan, Soudan III, bleu BZL) et réduisent fortement l'acide osmique. Leur nature lipoprotéide a été démontrée par Mlle Celan (1940).

La substance interstitielle présente, aussi bien sur le vivant que sur coupes après fixation, une structure striée très marquée.

En effet, sur du matériel frais, le synapse vu de face offre un aspect granuleux (*fig.* 1) qui avait été constaté par F. Miranda mais pour qui la striation correspondait à des canalicules très nombreux, traversant la substance interstitielle et allant d'un protoplasme à l'autre.

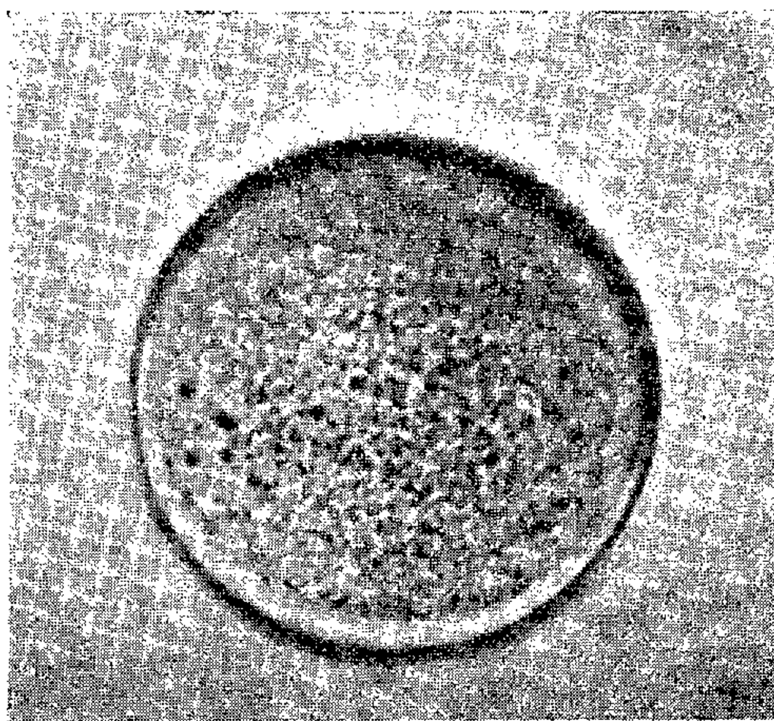




Fig. 1 et 2. — Synapse du *Bornetia secundiflora* (G × 750).

La striation, observée sur des coupes après fixation, suivie ou non de coloration, apparaît constante et très nette, quel que soit le fixateur. La figure 2 montre que les stries qui, dans la partie centrale, sont perpendiculaires aux disques tandis qu'à la périphérie elles s'incurvent vers les bords, sont épaissies au contact des plateaux synaptiques. Ces épaississements correspondent sans doute aux ponctuations qui apparaissent sur le synapse vu de face (*fig.* 1).

La présence de cette striation ne dépend pas de l'âge de la cellule, car elle a été mise en évidence chez des cellules apicales très jeunes, où elle est plus fine et moins marquée.

Cette substance interstitielle striée, fortement adhérente aux membranes synaptiques, réduit l'acide osmique et fixe les colorants des lipides : le bleu BZL non seulement colore les stries, mais met en évidence des granulations.

Le bleu coton, qui teint intensément le cytoplasme, colore aussi des granulations, qui se révèlent plus nombreuses dans la partie médiane de la substance interstitielle tandis que les stries restent incolores ainsi que les plateaux synaptiques.

Le chlorure de zinc iodé colore les stries en marron, alors que les membranes sidérophiles et la membrane cytoplasmique ne présentent qu'une teinte jaune.

Le rouge de ruthénium reste sans action sur tout le synapse alors que le cytoplasme se teinte en rose sous cette influence.

Le carmin aluné n'agit que légèrement sur les stries tandis que les membranes synaptiques apparaissent très roses, ainsi que la partie externe du cytoplasme.

La nature des synapses a engagé de nombreuses controverses. Pour les uns, ils sont de nature membranaire (V. Jungers, 1933; A. Muhldorf, 1937), pour les autres de nature cytoplasmique (P. Falkenberg, 1901; G. Mangenot, 1924; Mlle Celan, 1940).

Bien qu'ils se rapprochent du cytoplasme ou plus précisément de la membrane cytoplasmique par certaines réactions colorées, il ne nous semble pas que la ponctuation ouverte soit remplie de protoplasme qui, apparemment, serait continu de cellule à cellule comme le décrivent A. Myers, R. D. Preston et G. W. Ripley d'après leur étude du *Rhodymenia palmata*, au microscope électronique, ni que les striations soient des canalicules qui serviraient de communication entre deux cytoplasmes voisins.

Le synapse du *Bornetia* présente donc une structure qui lui est propre et dont certains constituants sont identiques à ceux du cytoplasme. Grâce à cette structure complexe, il joue, sans doute, le rôle de filtre sélectif vis-à-vis des substances de translocation.

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(Laboratoire maritime du Muséum National d'Histoire naturelle, Dinard.)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison du fonctionnement reproducteur chez deux plantes vivaces construisant des inflorescences en grappe indéfinie sans fleur terminale,* Teucrium scorodonia *L.* (*Labiées*) *et* Alyssum maritimum *Lamk.* (*Crucifères*). Note (*) de Mme **Arlette Lance-Nougarède**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez le *Teucrium scorodonia* l'établissement de la phase reproductrice est précédé par une recrudescence de l'activité apicale axiale qui demeure ensuite importante durant le fonctionnement reproducteur; chez l'*Alyssum maritimum*, au contraire, la phase reproductrice fait suite à la phase végétative sans changement dans la zonation.

Dans les jeunes apex végétatifs de *Teucrium scorodonia* et d'*Alyssum maritimum* obtenus à partir d'un semis, un anneau initial à fonctionnement latéral et plastochronique détermine l'organogenèse des feuilles opposées (*fig.* 1, *ai*) ou alternes (*fig.* 2, *ai*), une zone apicale axiale, moins active, avec deux assises de *tunica* et quelques cellules de *corpus* (*fig.* 1 et 2, *za*) coiffe un méristème médullaire (*fig.* 1 et 2, *mm*) producteur de moelle.

Explication des figures.

Sections longitudinales axiales de méristèmes végétatifs ou reproducteurs traités par la technique de Brachet (G × 180).

Fig. 1. — *Teucrium scorodonia.* Jeune apex végétatif : anneau initial, *ai*, se régénérant à l'aisselle des primordiums de rang 15 (*P 15*) forte accumulation d'ARN à leur aisselle, zone apicale axiale, *za*, offrant une faible affinité pour la pyronine; *mm* : méristème médullaire.

Fig. 2. — *Alyssum maritimum.* Apex végétatif, formant le treizième primordium foliaire, *P 13*, et se régénérant, sur le flanc opposé, à l'aisselle de la dernière feuille formée. Zone axiale, *za*, moins colorée par la pyronine, *mm* : méristème médullaire.

Fig. 3 à fig. 5 : *Teucrium scorodonia.*

Fig. 3. — Bombement apical lors du passage à la phase reproductrice et forte accumulation d'ARN dans la zone axiale, *za*.

Fig. 4. — Phase reproductrice. Initiation sous-épidermique des deux premières bractées, *br 1*. ARN très abondants à leur niveau, ainsi que dans la zone axiale, *za*.

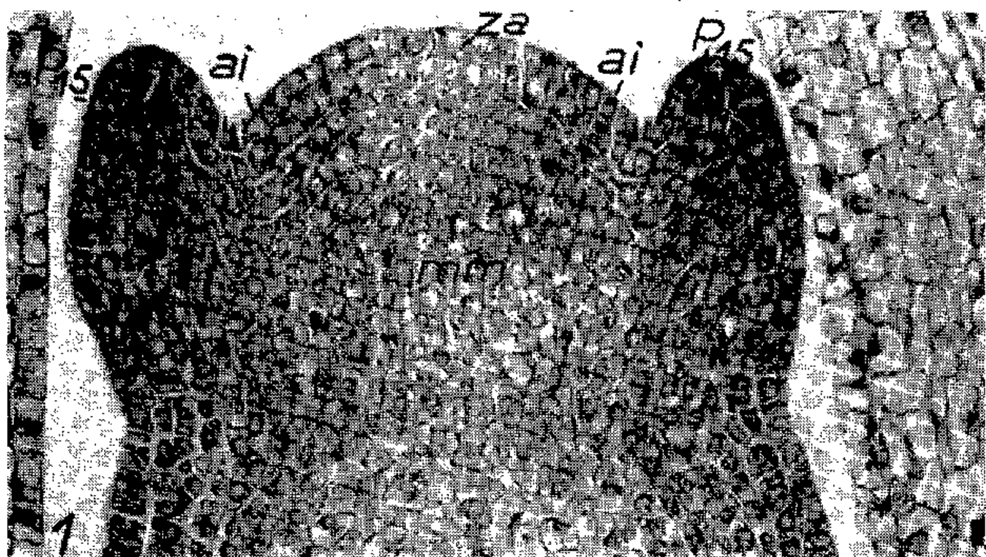
Fig. 5. — Initiation de deux méristèmes floraux, *mf*, à l'aisselle des bractées de rang 1, *br 1*, tandis que deux bractées de rang 3 sont prêtes à surgir.

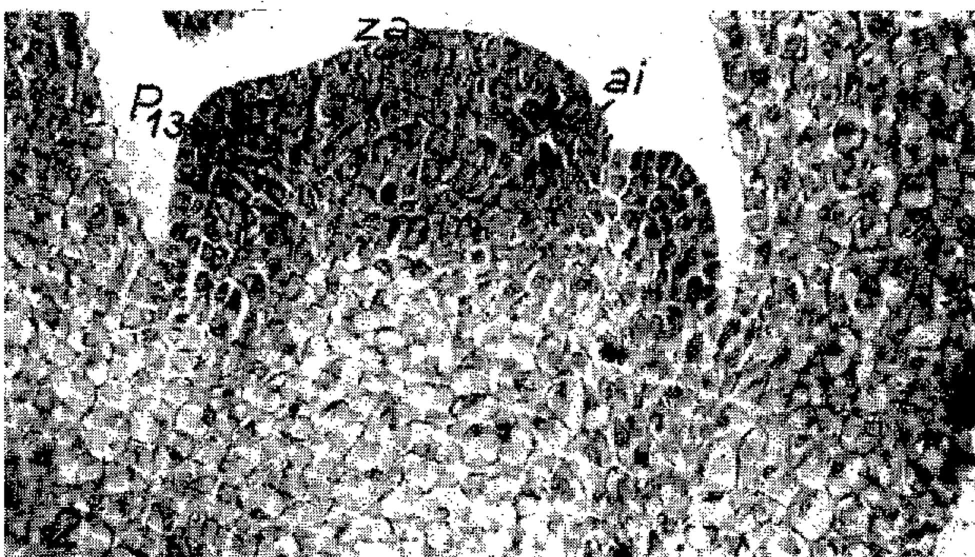
Fig. 6 à fig. 8 : *Alyssum maritimum.*

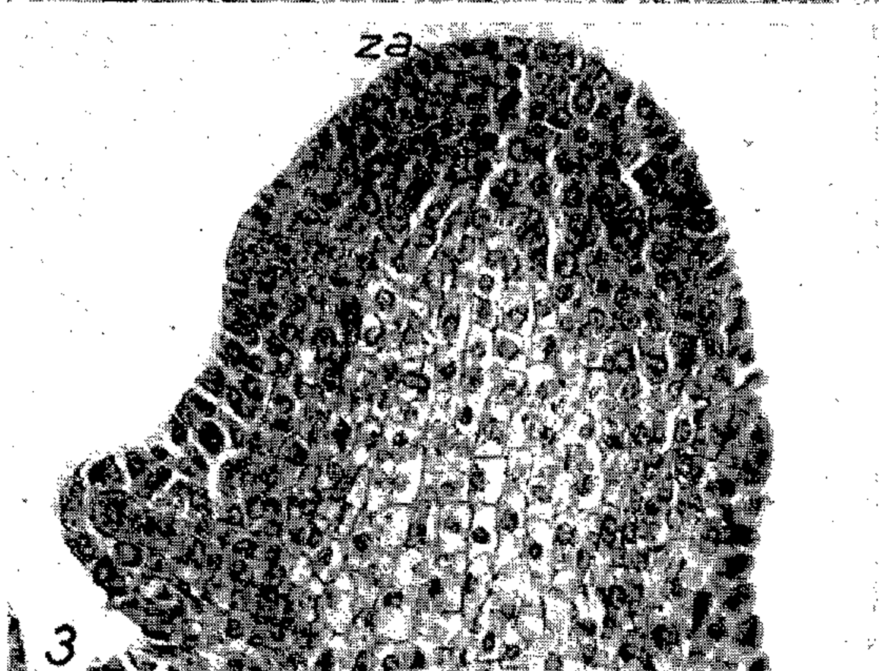
Fig. 6. — Initiation latérale d'un méristème floral, *mf*, par des divisions périclines de la troisième assise et début de régénération, *r*, au-dessus du bourgeon (forte teneur des cellules en ARN). Zone axiale, *za*, peu colorée. Sur le flanc opposé accroissement horizontal et épaississement des cellules latérales; future initiation florale.

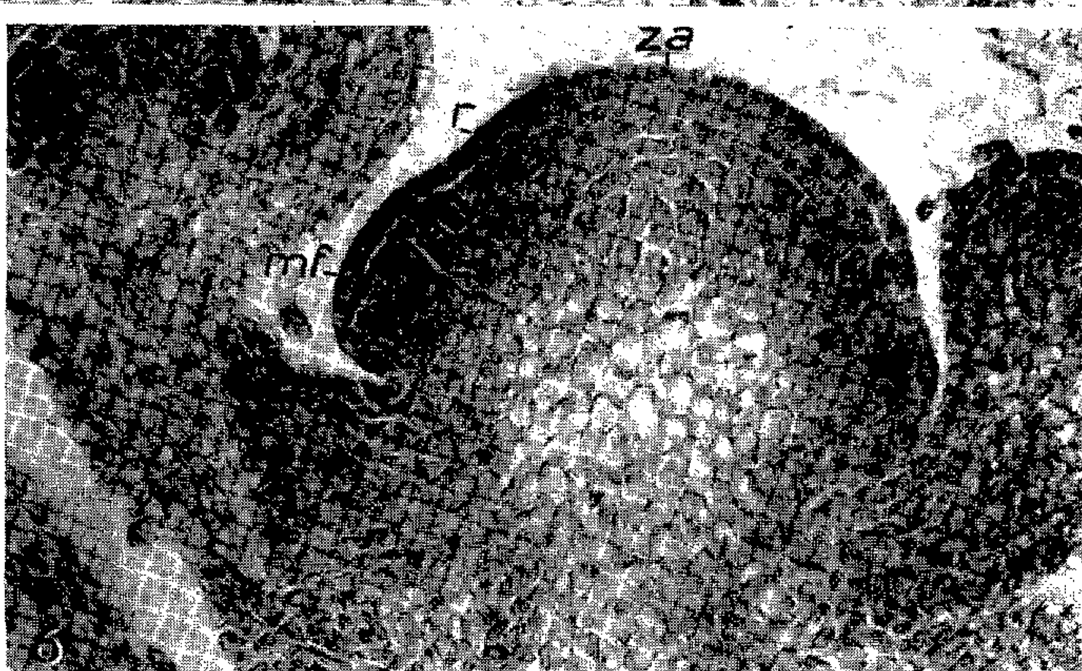
Fig. 7. — Individualisation d'un méristème floral, *mf*, et régénération *r*, au-dessus (forte teneur des cellules en ARN). Sur le flanc droit, élargissement horizontal préparant une future initiation florale; zone axiale, *za*, peu colorée.

Fig. 8. — Régénération apicale latérale, *r*, après individualisation de deux méristèmes floraux déjà engagés dans l'organogenèse florale. *A droite*, méristème floral prêt à initier ses sépales, *à gauche*, méristème floral avant la formation des pétales.

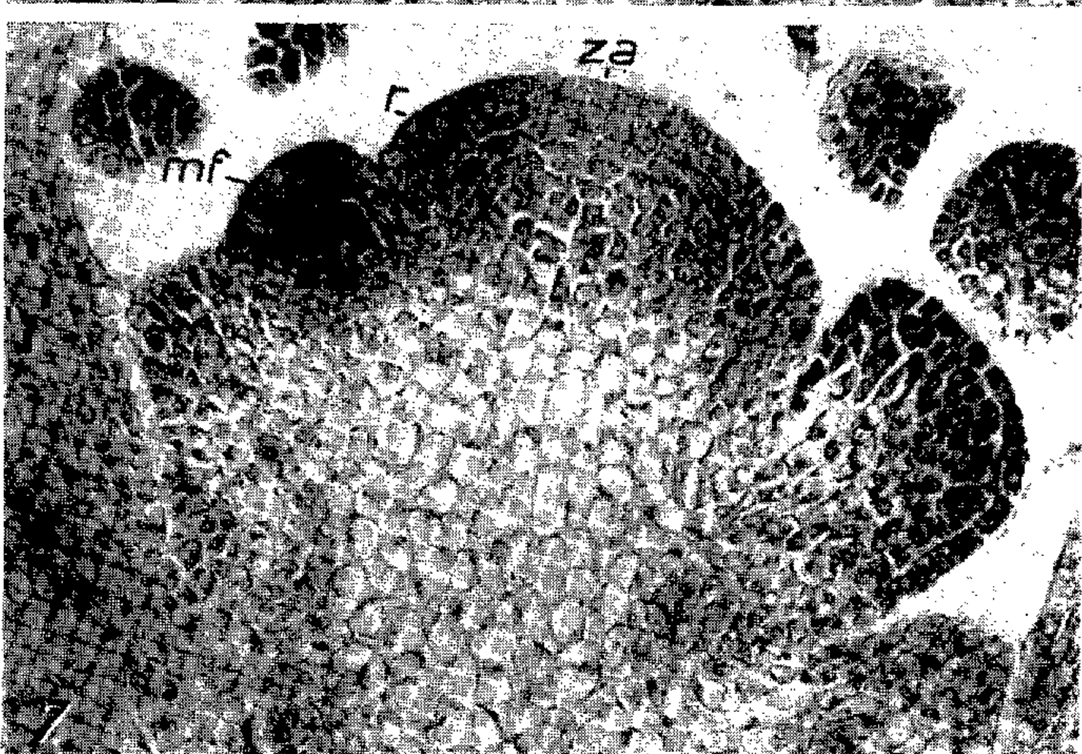

P15
ai
za
ai
P15
mf
1

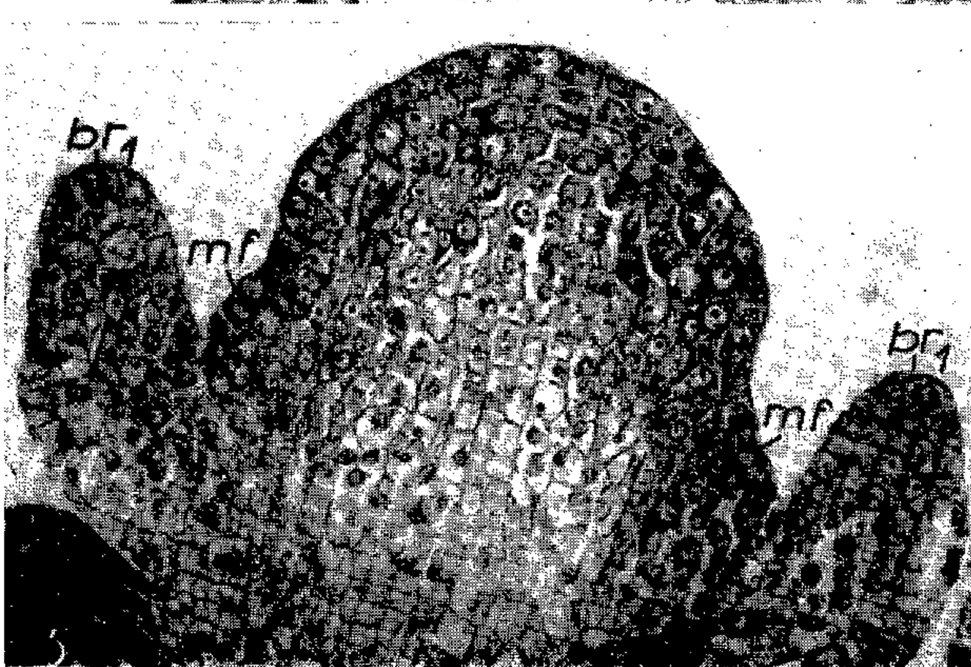

za
ai
P13
2

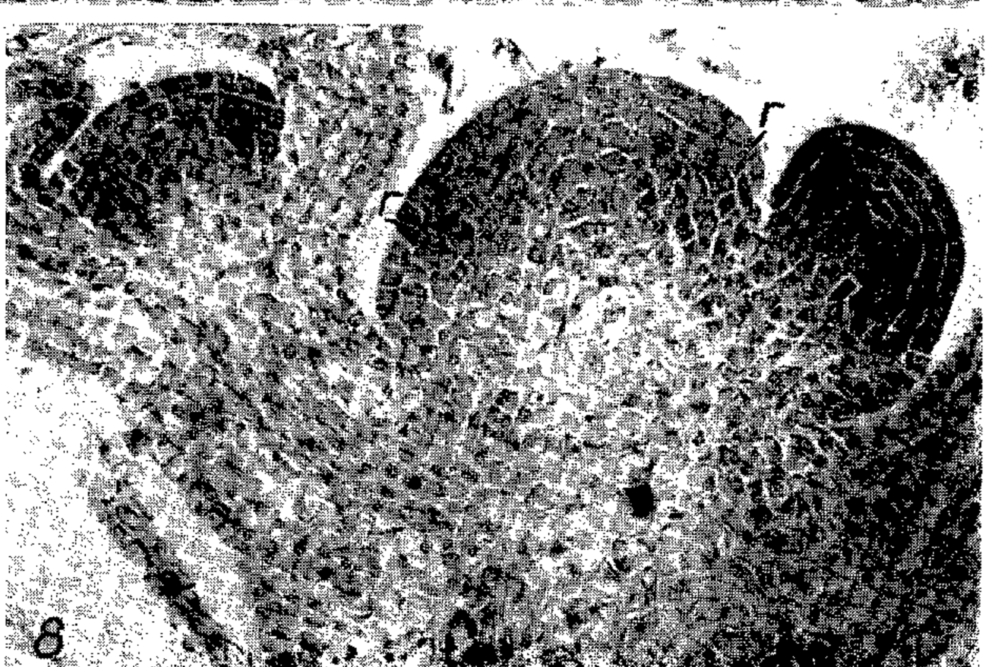

za
3


za
r
mf


za
br1
br1
4


za
r
mf
7


br1
mf
br1
mf


r
8

Tandis que se poursuit la phase végétative le nombre de feuilles produites par l'apex augmente et le nombre d'assises tunicales axiales s'accroît aussi. Ainsi, chez l'*Alyssum maritimum*, lorsqu'à la fin de l'été les conditions du milieu ne sont plus favorables à l'établissement de la phase reproductrice, les méristèmes encore végétatifs, augmentent considérablement de volume et se recouvrent de cinq à six assises tunicales axiales. Les mitoses initiatrices de feuilles se font, dès lors, dans la troisième assise tunicale alors qu'elles se localisaient précédemment dans l'assise sous-épidermique. Des processus identiques interviennent chez le *Teucrium scorodonia* où l'accroissement du volume apical demeure cependant beaucoup plus faible. Ces changements de forme et de taille ne modifient pas la zonation de l'apex où l'anneau initial reste très net.

Par contre, au début du printemps, les pousses végétatives âgées de l'année précédente et les jeunes apex axillaires ayant à peine formé une dizaine de feuilles, s'engagent vers la phase reproductrice.

Chez le *Teucrium scorodonia*, une recrudescence d'activité de la zone apicale axiale précède l'établissement de la phase reproductrice. L'ancienne zonation végétative s'estompe, l'apex s'allonge et se soulève au-dessus des ébauches qu'il a produites, tandis que la teneur en acides ribonucléiques (ARN) s'accroît et devient presque uniforme (*fig.* 3). Peu après, l'apex initie sur ses flancs deux bractées opposées par des mitoses périclines sous-épidermiques (*fig.* 4, *br 1*). Presque aussitôt, sur le diamètre apical situé à 90° du précédent, et tandis que les deux premières bractées poursuivent leur croissance, deux nouvelles bractées (de rang 2) sont initiées. Lorsque les bractées de rang 3 sont prêtes à surgir au-dessus des bractées de rang 1, des mitoses périclines profondes des troisième et quatrième assises soulèvent les premiers méristèmes floraux à l'aisselle des bractées de rang 1 (*fig.* 5, *mf*). Les initiations des bractées successives et des méristèmes floraux se font à un rythme accéléré. Ainsi se construit bientôt une très longue hampe jalonnée de plus de 130 fleurs. Les initiations bractéales et florales sont accompagnées d'une dédifférenciation et d'un accroissement de la teneur en ARN des cellules de flanc, mais la zonation apicale demeure cependant très peu marquée car de nombreuses mitoses anticlines axiales (*fig.* 5) mettent constamment à la disposition du méristème de nouvelles cellules après les initiations bractéales.

A la fin de l'été, toutes les cellules apicales se différencient et se vacuolisent. Des bourgeons de deuxième ordre déjà formés à l'aisselle des feuilles âgées, assurent, durant l'hiver, le devenir de la plante.

Chez l'*Alyssum maritimum*, que l'apex soit principal végétatif, âgé et de très forte taille, ou bien de deuxième ordre et ayant à peine construit sept à neuf feuilles, le passage à la phase reproductrice est toujours précédé par l'initiation de méristèmes latéraux végétatifs, dès l'aisselle des feuilles de rang 3 ou 4 à partir du sommet. Peu après, tandis que la zonation

reconnue durant la phase végétative se maintient, l'apex initie sur ses flancs, en disposition alterne, par des mitoses périclines dans les 3e et 4e assises, des méristèmes floraux sans bractée axillante (*fig.* 6, *mf*).

Dès l'initiation puis la surrection d'un méristème floral, le flanc de l'apex, fortement réduit, se régénère à partir de cellules situées immédiatement au-dessus (*fig.* 6 et 7, *r*). Sur le flanc opposé, une nouvelle initiation florale est annoncée par trois processus (*fig.* 6 et 7) :

— un accroissement de surface dû à des mitoses tunicales anticlines;
— un épaississement latéral, né de divisions périclines;
— un fort enrichissement en ARN de toutes les cellules latérales.

Plus tard, lorsque deux méristèmes floraux ont été successivement formés sur un même diamètre apical puis ce sont engagés dans l'organogenèse florale (*fig.* 8), le méristème reproducteur montre toujours, des cellules de flanc plus riches en ARN que celles de la zone apicale axiale.

Ainsi, au cours de ce fonctionnement reproducteur, la zone apicale axiale conserve constamment des cellules plus différenciées et moins actives que celles des zones latérales où *une sorte d'« anneau initial » particulière* détermine l'organogenèse des méristèmes floraux *par des phases d'accroissement horizontal vers le lieu d'initiation de chaque méristème floral et par des phases de restauration au-dessus des bourgeons floraux nouvellement formés.*

En corrélation avec de précédents travaux sur l'ontogénie des inflorescences [1], [2], [3], [4], ces faits prouvent que les méristèmes reproducteurs ne comportent pas la même uniformité structurale et fonctionnelle que les méristèmes végétatifs et que les types de fonctionnement reproducteur sont aussi divers que les types morphologiques d'inflorescences qu'ils construisent.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

[1] G. Bersillon, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1455-1458.
[2] M. Hadj-Moustapha, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 710-712.
[3] A. Lance et P. Rondet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3177-3180.
[4] A. Lance, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2748-2750.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure*).

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Rubiacées. Développement de l'embryon chez le* Spermacoce tenuior *Gærtn.* Note (*) de Mlle **Ly Thi Ba**, présentée par M. René Souèges.

Les Spermacocées et les Rubiées, tribus réputées très voisines, se rattachent, dans la première période de la classification embryogénique, au même mégarchétype V. Les premières font toutes partie du seul groupe présentant une homogénéité remarquable, tandis que les secondes ont un développement irrégulier.

Par leurs loges uniovulées, leurs ovules amphitropes ou anatropes, fixés aux septums, leurs graines à radicule infère et leur corolle à préfloraison valvaire, deux tribus des Rubiacées, les Spermacocées et les Galiées [1], présentent en apparence les plus grandes affinités. On les différencie seulement par leurs stipules, membraneuses chez les Spermacocées, foliacées chez les Rubiées. Sur les 350 genres environ que comprend la famille, elles n'en groupent, à elles deux, qu'une trentaine dont sept appartiennent aux Galiées. Ce sont les seules Rubiacées sur l'embryogénie desquelles on possède des données précises, avec le *Sherardia arvensis* L. [2], le *Galium Aparine* L. [3], qui sont des Rubiées, le *Richardsonia pilosa* H. B. et K. [4] et le *Diodia Dasycephala* Cham. et Schlecht. [5] qui appartiennent aux Spermacocées.

En nous adressant au *Spermacoce tenuior* Gærtn., nous désirons vérifier si cette espèce présente, dans son développement embryonnaire, la régularité remarquable qui caractérise les deux autres Spermacocées, et oppose jusqu'ici les membres de cette tribu à ceux des Rubiées dont les embryons ont un développement très irrégulier.

Chez le *Spermacoce tenuior* Gærtn., l'œuf se divise d'abord à l'aide d'une cloison transversale qui sépare une cellule apicale, *ca*, et une cellule basale, *cb* (*fig.* 2). A la deuxième génération, par segmentations transversales, chacun des éléments du proembryon bicellulaire donne naissance à deux cellules superposées. Il se forme une tétrade linéaire de la série C_2 (*fig.* 3). Les deux étages supérieurs, *l* ou *cc* et *l'* ou *cd*, se cloisonnent verticalement, tandis que les cellules *m* et *ci*, puis, éventuellement leurs cellules-filles, se divisent transversalement (*fig.* 4, 5 et 6). Les éléments issus de *l* fournissent la partie cotylée, qui présente, en définitive, sous le dermatogène, deux étages superposés d'initiales de la tige épicotylée (*fig.* 18, 19 et 21). L'étage *l'* ou *cd* prend d'abord des parois verticales qui isolent le dermatogène (*fig.* 9 et 10); puis, dans les cellules circumaxiales, des cloisons transversales séparent, vers le bas, les initiales de l'écorce de la racine (*fig.* 11 et 12), et, vers le haut, les cellules dans lesquelles s'isolent d'emblée le périblème et le plérome (*fig.* 12 à gauche, 13, 14, 15 et 16). La cellule *d*, fille de *m*, peut se diviser longitudinalement et donner le primordium de la coiffe (*fig.* 7, 10, 12, 13 et 16). Mais, il arrive aussi qu'elle prenne une cloison horizontale tout d'abord, et, c'est alors sa cellule-fille supérieure qui devient calyptrogène (*fig.* 5, 6, 11 et probablement 14). Il est d'ailleurs difficile de déterminer avec précision, dans beaucoup de cas, les limites entre les groupes de cellules provenant de *cb*. Chez le *Spermacoce tenuior* Gærtn., le suspenseur, formé d'une file de cellules provenant, en partie des cellules-filles inférieures de *m* et, en partie, de la cellule *ci* de la tétrade, n'atteint jamais de grandes dimensions (*fig.* 8, 12, 14, 15 et 19). Il est beaucoup plus long, chez le *Spermacoce hispida* Linn. [6], où il compte 8 à 12 cellules.

L'embryogénie du *Spermacoce tenuior* Gærtn. confirme de façon remarquable les données acquises, jusqu'ici, sur la tribu des Spermacocées. L'embryon, qui entre dans la famille embryogénique de l'*Hyoscyamus niger* L. (7), (8), présente un développement absolument régulier. On savait

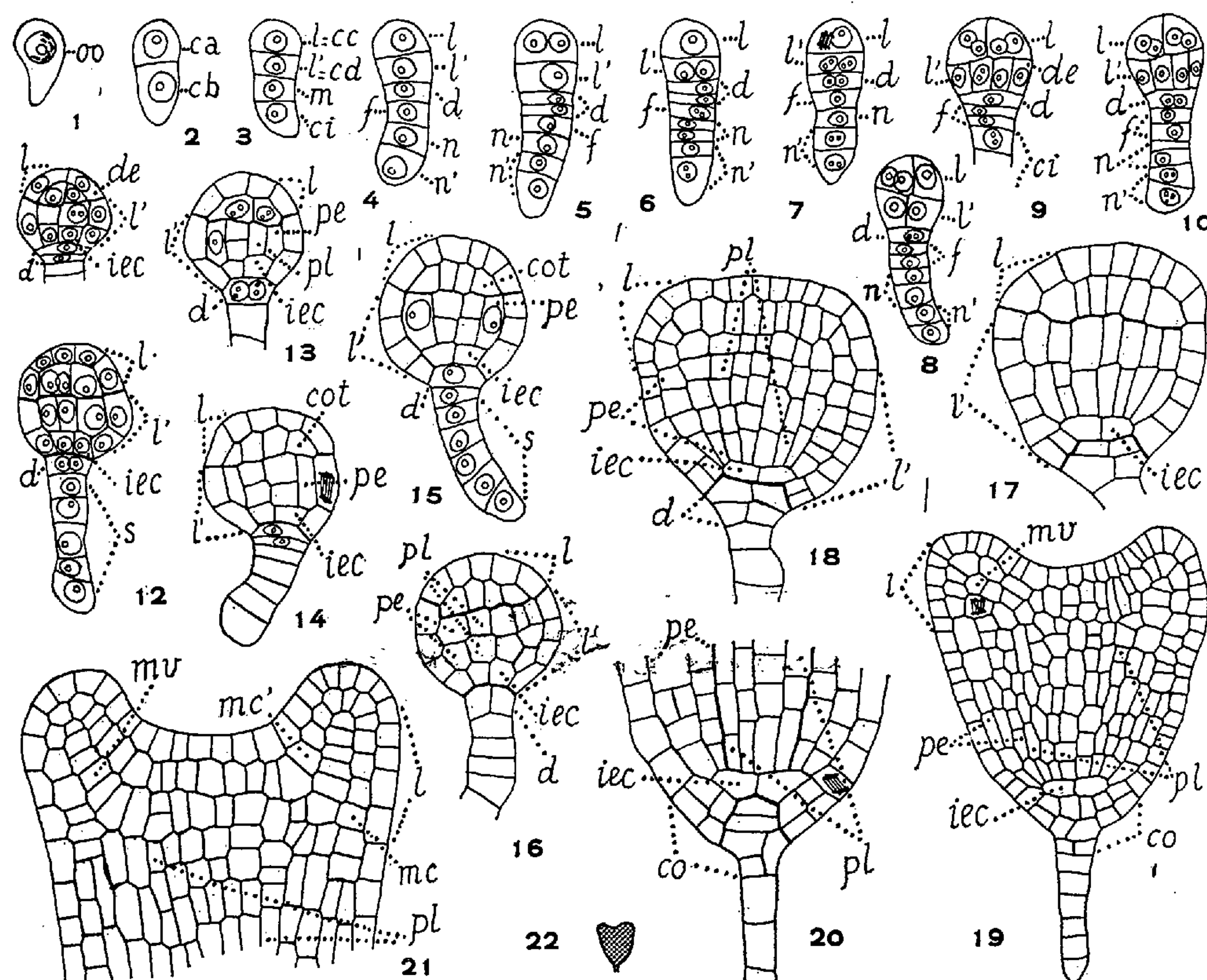


Fig. 1 à 22. — *Spermacoce tenuior* Gærtn. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *l* ou *cc*, cellule-fille supérieure de *ca* ou partie cotylée; *l'* ou *cd*, cellule-fille inférieure de *ca* ou partie hypocotylée; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb*; *d*, cellule-fille supérieure de *m*; *f*, cellule-fille inférieure de *m*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *oo*, oospore; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *cot*, cellule-mère du cotylédon; *mv*, méristème vasculaire du cotylédon; *mc* et *mc'*, méristème cortical externe et interne du cotylédon; *co*, coiffe; *s*, suspenseur. En 22, schéma de l'embryon dont les détails sont dessinés en 20 et 21. (G × 350; 225 pour 19; 29 pour 22.)

déjà, depuis longtemps, que les embryons des Spermacocées différaient de ceux des Rubiées par leur suspenseur assez réduit. Il semble acquis maintenant qu'ils se rattachent tous à un type embryonomique déterminé, alors que, dans une même espèce, les formes embryonnaires des Rubiées s'inscrivent dans des groupes différents de la classification périodique. Dans l'une et l'autre tribu, les embryons présentent, cependant, en commun le caractère d'appartenir, dans la première période, au même mégarchétype V.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) G. BENTHAM et J. D. HOOKER, *Genera plantarum*, 2, Londres, 1873-1876.

(2) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1919; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 72, 1925, p. 546-564.

(3) LY THI BA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1812.

(4) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 5.

(5) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 861.

(6) T. S. RAGHAVAN et A. R. SRINIVASAN, *Proc. Indian Acad. Sc.*, B., 14, 1941, p. 412-426.

(7) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 236-241.

(8) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 3e fascicule : *Essai d'un système embryogénique*. Partie spéciale : *Première période du système*, Hermann, Paris, 1948, p. 62-101.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur le rôle du complexe inhibiteur β dans la dormance des bourgeons de* Quercus pedunculata *Ehrh.* Note (*) de Mlle **Suzanne Allary**, présentée par M. Raoul Combes.

De septembre à janvier, les bourgeons du chêne ne se développent pas sans traitement chimique approprié. A partir de janvier, des températures élevées suffisent à provoquer cette croissance. Le passage d'un stade à l'autre ne se traduit par aucune variation du complexe inhibiteur β, qui disparaît uniquement quelques jours avant le « débourrage ».

On admet que la dormance des bourgeons des végétaux ligneux est liée à la présence d'un ensemble d'inhibiteurs acides [complexe β de Bennett-Clark (8)] et que cet ensemble disparaît peu avant la reprise de croissance printanière. Ces faits semblent prouvés chez *Fraxinus* (1), *Fagus* (2), *Pinus* (3) et *Quercus* (4). Marinos et Hemberg (5) viennent d'ailleurs de suggérer que les acides phénoliques qui composent en grande partie cet ensemble agissent en supprimant des phosphorylations génératrices de liaisons riches en énergie. Mais d'après von Guttenberg et Leike (6) chez *Syringa vulgaris* ce sont des substances neutres qui interviennent. Nous avons également montré (7) que la sortie de dormance estivale qui permet le développement des pousses de la Saint-Jean du chêne est liée à la disparition des inhibiteurs acides, comme l'est d'ailleurs, lorsqu'elle existe, la reprise de croissance des méristèmes en septembre.

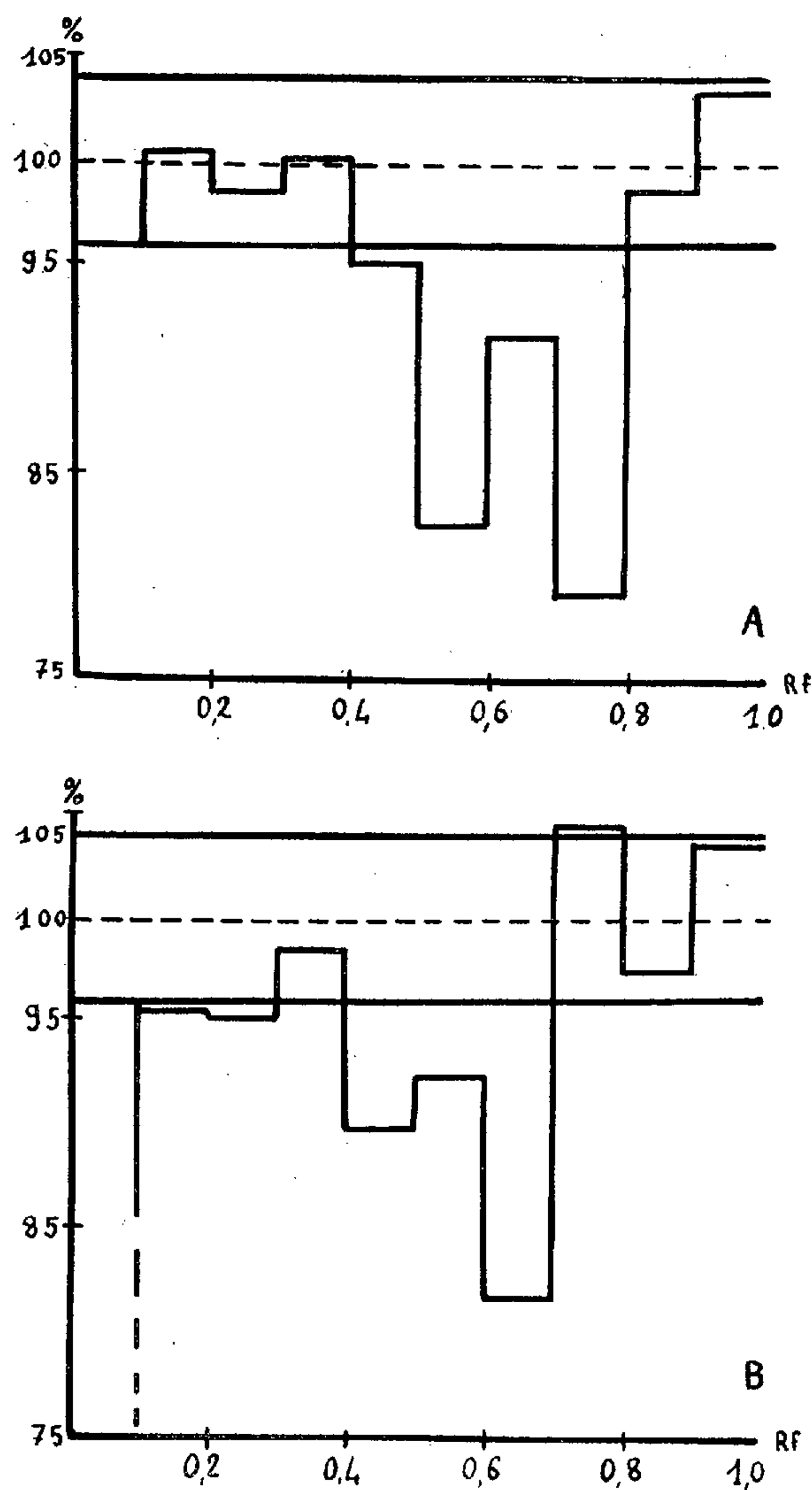
Toutefois, s'il semble prouvé que le « débourrage » des bourgeons ne peut se produire en présence du complexe β, il est certain que l'évolution qui suit ce débourrage obéit à des règles différentes. La réapparition des inhibiteurs est en effet extrêmement prompte, si bien qu'il est rare qu'une ébauche en reste dépourvue pendant plus de quelques jours. Dans ces conditions, il est très difficile d'attribuer au complexe β la réapparition de l'entrée en dormance, quelle que soit sa date. Sa concentration n'augmente jamais significativement durant les jours qui précèdent l'arrêt du développement.

La présente Note est destinée à montrer plus clairement encore que, chez le chêne, les inhibiteurs acides ne jouent un rôle déterminant qu'au moment du « débourrage ». On peut distinguer dans le repos hivernal des bourgeons de *Quercus pedunculata* deux périodes bien distinctes :

1° Durant la première qui débute en été et se poursuit jusqu'en janvier, les bourgeons transportés au laboratoire sont incapables de se développer sans un traitement chimique spécial (éthylène-chlorhydrine, gibbérelline, etc.) : ils sont le siège d'une dormance classique.

2° Au contraire, entre janvier et avril, il suffit de placer des rameaux coupés dans une pièce chauffée et de les empêcher de se dessécher pour assister à l'éclosion d'un grand nombre de jeunes pousses.

On peut donc penser que les méristèmes ne sont plus réellement dormants et que, dans la nature, seul un besoin de température élevée empêche la reprise de leur croissance. Si l'inhibiteur est la véritable substance de



Substances de croissance des bourgeons de *Quercus pedunculata* Ehrh, après extraction à l'éther, chromatographie sur papier et dosage à l'aide de segments de coléoptiles de Blé.

Chromatogramme A : octobre 1960; chromatogramme B : janvier 1960.
En abscisse : valeur du R_f;
En ordonnée, longueur des segments des coléoptiles de Blé exprimée en pour-cent par rapport aux témoins.

dormance, il doit diminuer fortement ou disparaître lors de ce changement des propriétés physiologiques. Or, il n'en est rien et nous avons pu l'observer chaque année de 1958 à 1960.

1° Les bourgeons de rameaux rentrés au laboratoire en octobre sont riches en inhibiteurs (*fig.* A). Ils peuvent survivre pendant plusieurs

semaines mais ils n'évoluent absolument pas morphologiquement et conservent toujours le complexe β. Un traitement par l'éthylène-chlorhydrine provoque leur croissance en levant la dormance et semble du même coup supprimer l'inhibiteur. Mais comme sortie de dormance et débourrage se succèdent très vite il est impossible de décider si les deux phénomènes dépendent, l'un et l'autre, du changement de composition chimique des tissus.

2° Des rameaux rentrés en janvier portent des bourgeons également très riches en inhibiteurs (*fig.* B), au moment de leur mise en expérience. Il n'a jamais été possible de déceler une différence quantitative nette par rapport à ceux étudiés d'octobre à décembre. Mais, à la température du laboratoire, au bout de 2 à 3 semaines en moyenne, les ébauches gonflent et engendrent de jeunes rameaux sans qu'un traitement quelconque ait été nécessaire.

C'est à ce moment que, spontanément, l'inhibiteur disparaît pendant les huit à dix jours qui précèdent le « débourrage ». Il réapparaît immédiatement après, donc avec la même rapidité qu'en avril dans la nature. *Les disparitions de la dormance typique et de l'inhibiteur qui semblaient liées en octobre sont maintenant nettement disjointes :* le complexe β existe alors que le besoin d'un traitement à l'éthylène-chlorhydrine a disparu. Mais il n'y a jamais croissance en présence de ce complexe.

Les causes de sa disparition nous échappent actuellement : on peut penser aux températures élevées, mais elles n'expliquent pas sa brusque réapparition lorsque les bourgeons gonflent.

De même le froid ne saurait être le seul facteur capable d'éliminer la dormance sensible à l'éthylène-chlorhydrine. Chez le Chêne, elle disparaîtra en effet à nouveau en juin et en septembre, c'est-à-dire à des dates où les basses températures ne devraient pas jouer un rôle important.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) T. HEMBERG, *Physiologia Plantarum*, 1, 1949.
(2) P. F. WAREING et I. D. J. PHILLIPS, *J. Expt. Bot.*, 9, 1958, p. 350.
(3) R. M. ALLEN, *Physiologia Plantarum*, 13, 1960, p. 555.
(4) S. ALLARY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1557.
(5) N. G. MARINOS et T. HAMBERG, *Physiologia Plantarum*, 13, 1960, p. 571.
(6) H. VON GUTTEMBERG et H. LEIKE, *Planta*, 52, 1958, p. 96.
(7) S. ALLARY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 911.
(8) BENNETT-CLARK et N. P. KEFFORD, *Nature*, 171, 1953, p. 645.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparative des systèmes déshydrogénasiques de mitochondries isolées de souches de tissus normaux et tumoraux de Scorsonère cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Claude Lance**, présentée par M. Raoul Combes.

Les mitochondries isolées de tissus de crown-gall de Scorsonère cultivés *in vitro* possèdent, par unité d'azote protéique, des activités succino- et malicodéshydrogénasiques deux fois plus élevées que celles des mitochondries des tissus normaux correspondants. L'activité de ces systèmes *in vitro* est suffisamment élevée pour rendre éventuellement possible leur participation efficace aux processus respiratoires des deux types de tissus.

Dans le cadre des recherches que nous poursuivons sur le métabolisme respiratoire des tissus normaux et tumoraux cultivés *in vitro*, nous avons entrepris une étude comparée de diverses activités enzymatiques présentées par les mitochondries isolées à partir des deux types de colonies. La présente Note concerne les activités succino- et malicodéshydrogénasiques de tissus normaux et de tissus de crown-gall de Scorsonère.

L'isolement des mitochondries et les mesures d'activités enzymatiques ont été effectués selon la technique de Price et Thimann [1], dont nous résumons ci-dessous l'essentiel.

Les deux types de colonies, cultivés sur milieu de Heller additionné (tissu normal) ou non (tissu crown-gall) d'acide indole acétique à la concentration de 2.10^{-7}, sont prélevés 15 à 20 jours après le repiquage de la souche. Ces périodes correspondent, comme nous l'avons déjà signalé [2], à la phase de croissance active des tissus. A ce moment, l'intensité respiratoire passe par un maximum.

Les tissus sont alors broyés dans une solution d'extraction à raison de 5 ml de tampon saccharosé par gramme de tissu frais (saccharose 0,2 M; tampon phosphate 0,03 M, pH 7,0). L'extrait est ensuite centrifugé, tout d'abord à 1000 g pendant 10 mn pour le débarrasser des débris cellulaires noyaux, amidon, sable, etc., puis à 12 000 g durant 30 mn. Le précipité est homogénéisé dans une nouvelle quantité de solution d'extraction à l'aide de l'appareil de Potter-Elvehjem et la suspension obtenue est soumise à une nouvelle centrifugation à haute vitesse (12 000 g) pendant 30 mn. Le culot de centrifugation ainsi obtenu, suspendu dans un petit volume (1 ml pour 4-5 g de tissu frais à l'origine) constitue la préparation de mitochondries. Toutes ces opérations sont effectuées à une température voisine de 0°C. La teneur en azote protéique (NP) des diverses suspensions est déterminée sur des parties aliquotes prélevées à chaque étape de l'extraction.

Les activités succinodéshydrogénasique et malicodéshydrogénasique sont alors mesurées sur la fraction restante en suivant colorimétriquement, en tubes de Thunberg, la réduction du 2.6-dichlorophénol-indophénol,

dans les conditions indiquées par Price et Thimann ([1]). On peut alors facilement calculer la quantité d'oxygène qui aurait été nécessaire pour accepter l'hydrogène arraché au substrat et fixé sur le colorant, pendant un temps donné. L'activité des enzymes peut ainsi être exprimée en équivalent d'oxygène absorbé (μl) par heure et par milligramme d'azote protéique (Q_{O_2} NP).

Nous avons vérifié qu'il ne se produit aucune réduction du colorant en absence de substrat et que la réaction succinodéshydrogénasique est inhibée par addition de malonate au milieu réactionnel. D'autre part, nous avons constaté que la succinodéshydrogénase est intégralement localisée sur les mitochondries tandis que, dans le cas de la malicodéshydrogénase, une très légère activité (≤ 5 %) subsiste dans le surnageant.

Les résultats de trois séries d'expériences sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Activités déshydrogénasiques de mitochondries isolées de tissus normaux et tumoraux de Scorsonère cultivés in vitro.

Enzyme.	Q_{O_2}NP. Tissu normal.		Q_{O_2}NP. Crown-gall.	
Succinodéshydrogénase	121	126	288	266
	140		270	
	117		241	
Malicodéshydrogénase	83	91	241	221
	102		226	
	87		196	

L'examen de ce tableau montre que les mitochondries des tissus de crown-gall sont environ deux fois plus actives que celles des tissus normaux correspondants, et que les deux activités, quoique inégalement efficaces, sont associées dans les mêmes proportions dans les deux tissus.

Ces résultats ne concordent pas avec ceux de Tamaoki et coll. ([3]) qui dans un travail similaire sur la Tomate ont constaté que les mitochondries de tissus de crown-gall présentent, sur divers intermédiaires du cycle de Krebs, des activités très légèrement inférieures à celles des tissus normaux. Cette divergence pourrait peut être s'expliquer par le fait que les tissus utilisés par ces auteurs diffèrent profondément de ceux de Scorsonère, particulièrement en ce qui concerne leurs exigences nutritives (milieux à base d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique et lait de Coco).

Nous avons d'autre part tenté d'établir une relation entre l'activité *in vitro* de ces systèmes déshydrogénasiques isolés et l'intensité respiratoire des tissus intacts. Les colonies normales et tumorales présentent respectivement des Q_{O_2} NP de 145 et 150 (mesurés à l'appareil de Warburg).

Compte tenu du fait que le NP de la fraction sédimentée à 12 000 g représente 26,1 % du NP total extrait pour le tissu normal et 19,6 % pour le tissu de crown-gall, il est possible de calculer, par rapport à l'intensité

respiratoire des tissus intacts, la part d'activité que pourraient représenter les deux systèmes déshydrogénasiques, mesurés *in vitro* dans des conditions optimales. En admettant que seule fonctionne dans ces tissus la voie glycolyse-cycle de Krebs, qui nécessite l'intervention de 6 déshydrogénases, l'activité de chacune d'elles devrait intervenir pour environ 16 % dans l'activité respiratoire totale des tissus ([4]). L'examen du tableau II montre que les deux types de tissus contiennent des activités enzymatiques supérieures à celles qui seraient nécessaires pour rendre compte, par cette seule voie, de la totalité des phénomènes respiratoires. Il convient en outre de remarquer que cette possibilité est relativement plus importante pour les tissus tumoraux que pour les tissus normaux.

TABLEAU II.

Activités relatives des systèmes déshydrogénasiques comparées à l'intensité respiratoire des tissus intacts.

Enzymes.	Activités relatives. Tissu normal.	Crown-gall.
Succinodéshydrogénase	22,7 %	34,7 %
Malicodéshydrogénase	16,4 »	28,9 »

Ce dernier point est à rapprocher de résultats antérieurs concernant les oxydases terminales de ces tissus ([5]). Rappelons en effet que les colonies de crown-gall de Scorsonère présentent une sensibilité moindre vis-à-vis des inhibiteurs respiratoires (CNH, N_3Na, CO) que celle de tissus normaux. Ces résultats indiquent des différences profondes dans le mécanisme de transport des électrons entre les deux types de colonies. Les résultats apparemment contradictoires, rapportés dans la présente Note, suggèrent que seule, la phase terminale de la chaîne des oxydations respiratoires serait spécifiquement modifiée par la transformation tumorale. Des expériences ont été entreprises dans le but de vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

([1]) C. A. PRICE et K. V. THIMANN, *Plant Physiol*, 29, 1954, p. 113-124.
([2]) C. LANCE, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 123-130.
([3]) T. TAMAOKI, A. C. HILDEBRAND, R. H. BURRIS, A. J. RIKER et B. HAGIHARA, *Plant. Physiol.*, 35, 1960, p. 942-947.
([4]) C. A. PRICE et K. V. THIMANN, *Plant. Physiol.*, 29, 1954, p. 495-500.
([5]) C. LANCE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 959.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations du métabolisme glucidique de l'*Aspergillus Mangini, *en relation avec la nature du sucre utilisé comme source de carbone.* Note de M[lles] **Marie-Madeleine Chollet** et **Josette Vieillard**, présentée par M. Raoul Combes.

Des cultures d'*Aspergillus Mangini* ayant été tentées sur divers oses et osides, l'analyse des milieux de culture, en fin de végétation, montre la richesse de l'équipement enzymatique de ce champignon, en même temps que la diversité des synthèses osidiques qu'il est capable de réaliser.

L'étude faite, par l'une d'entre nous, sur « les produits du métabolisme glucidique de l'*Aspergillus Mangini* cultivé sur saccharose et sur glucose ayant mis en évidence, chez ce Champignon, non seulement une grande « tolérance » vis-à-vis des substrats à haute teneur en sucre, mais encore, un vrai pouvoir d'adaptation à des glucides de natures différentes, ce Champignon « remaniant » profondément les sucres présents dans le milieu de culture, nous avons désiré étendre cette étude.

Étant donnée la condensation, par ce Champignon, du fructofuranose, dérivant des produits de l'hydrolyse du saccharose, en fructosanes, nous nous demandions s'il en serait de même du fructofuranose inclus dans la molécule d'autres sucres : raffinose et inuline, et si le fructose « commercial » ou fructopyranose subirait le même sort. De plus, sur milieu glucosé, l'*A. Mangini*, transformant le glucose en maltose et en glucosidosaccharose, nous nous demandions quel serait son comportement vis-à-vis de polyoses formés de glucose, maltose et amidon, ou vis-à-vis de polyoses formés de divers oses. Étant donné le rôle primordial du saccharose dans la condensation des polyoses : condensation de fructosidosaccharoses dans les milieux de culture à base de saccharose, de glucosidosaccharose, dans les milieux glucosés, nous nous demandions si l'*A. Mangini* était capable d'effectuer des condensations en l'absence de ce disaccharide.

En vue de résoudre ces problèmes, l'une de nous a cultivé l'*A. Mangini* sur milieu de Ksapeck, auquel avaient été joints, comme source de carbone, du fructose, du galactose, du raffinose, du lactose, du maltose, de l'inuline ou de l'amidon.

Cinq jours après l'ensemencement, les cultures sur maltose, raffinose, lactose, étaient déjà plus ou moins couvertes d'un voile. Les cultures sur amidon présentaient, en surface, une certaine liquéfaction, en même temps qu'un très léger mycélium. Trois jours plus tard, les premières formations mycéliennes apparaissaient sur les cultures à base de fructose et de galactose. A aucun moment, les cultures sur inuline ne présentèrent le moindre signe de développement.

En fin de végétation, ces divers milieux furent soumis à l'analyse chromatographique.

Dans les cultures à base de maltose, ce sucre ne subsiste qu'en petite quantité. Du glucose s'est accumulé, une partie du glucose formé s'étant isomérisé en fructose, ce qui a permis la synthèse de saccharose et de deux polyoses, par condensation d'une, puis de deux molécules de glucose à une molécule de saccharose. Le maltose, lui aussi, s'est uni à du glucose pour former un triose, constitué de trois molécules de glucose. Les proportions de ces divers glucides dans le milieu sont les suivantes : fructose (+), glucose (++++++), saccharose (+), maltose (++), dextrane (+), monoglucosidosaccharose (++), diglucosidosaccharose (++).

Cultivé sur raffinose, l'*A. Mangini* hydrolyse ce triose en mélibiose et fructose, une partie du mélibiose étant simultanément hydrolysée en glucose et galactose. Dans le milieu s'accumulent : fructose (++++++), glucose (+++), galactose (+++) et mélibiose (+++++).

Un peu de saccharose s'étant formé, le Champignon condense simultanément deux séries de polyoses, par union de fructose, d'une part au mélibiose, d'autre part au saccharose. A côté des produits d'hydrolyse du raffinose sont, en effet accumulés : du saccharose (+), un monofructosidosaccharose (+), des di, tri, tétrafructosidosaccharoses (+); du raffinose ou monofructosidomélibiose (+), des di, tri, tétrafructosidomélibioses (+++); les polyoses à base de mélibiose étant beaucoup plus abondants que ceux condensés à partir du saccharose.

Dans les cultures sur lactose, ce sucre demeure abondant (+++++), tandis que s'accumulent, en quantités moindres, ses produits d'hydrolyse : glucose (+++) et galactose (+++), et aussi du fructose (++), l'isomérisation du glucopyranose en fructose semblant facilement réalisée. La synthèse du saccharose nécessitant du glucose α ne s'effectue pas. Deux polyoses sont condensés : un disaccharide formé de fructose et de galactose, et un monogalactosidolactose.

Dans les cultures sur galactose, cet hexose demeure en grande quantité (++++++). L'*A. Mangini* éprouve apparemment des difficultés à « remanier » ce sucre. Une petite partie du galactose a été isomérisée en glucose (+), puis glucose et galactose ont été condensés en lactose (+) et en galactosidolactose (+). Des traces de fructose sont apparues sans que puisse s'effectuer la synthèse du saccharose.

Sur les chromatogrammes, en dessous du fructose, une tache volumineuse indique qu'une fraction importante du galactose a subi un début de dégradation. Nous n'avons pu déterminer, avec certitude, la nature du corps ainsi formé; sa coloration jaune par le rouge de méthyle exclut qu'il s'agisse d'un dérivé carboxylé. Sa coloration rose intense, à la température de 60°, par la naphtorésorcine, de même que sa coloration verte par le réactif de Bial, font penser qu'il s'agit d'un céto-hexose, tandis que la réaction positive à la ninhydrine indique qu'il s'agit d'un osamine. S'agit-il de fructosamine ?

Les cultures sur fructose et sur inuline n'ont subi aucune modification chimique. C'est à peine si des traces de fructose accompagnent l'inuline non dégradée. De même, l'amidon, bien qu'en partie liquéfié, n'a donné lieu qu'à la formation de traces de glucose.

Ainsi, tout en possédant un équipement enzymatique remarquable : sucrase, maltase, lactase, mélibiase, et aussi diverses isomérases, qui lui permettent d'hydrolyser les sucres présents dans le milieu et de synthétiser diverses séries de polyoses, en relation avec les oses et osides disponibles, l'*A. Mangini* est incapable d'utiliser le fructopyranose, et aussi l'inuline, bien que celle-ci soit constituée de restes de fructofuranose.

Puisqu'il synthétise avec facilité une série de fructosidosaccharoses, cette incapacité à dépolymériser l'inuline indique qu'une différence de nature existe entre les fructosanes condensés et l'inuline, les fructosidosaccharoses synthétisés s'apparentant sans doute aux lévanes produites par divers *Bacillus*, dans lesquelles les restes de fructofuranose sont liés en 2-6', tandis que dans l'inuline ces restes sont liés en 2-1'.

Il convient de noter que si le fructofuranose est l'ose plastique par excellence, dont s'empare, de préférence, le Champignon, pour l'accrocher à un premier maillon de saccharose, en vue de synthétiser ses polyoses de réserve, d'autres oses et d'autres premiers maillons peuvent être utilisés par lui, puisque selon les circonstances, ce sont des séries de fructosidosaccharoses, mais aussi de glucosido ou de galactosidosaccharose ou des fructosidomélibioses et galactosidolactoses qui sont condensées.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1897.

AGRICULTURE. — *Mécanisme de l'action d'une couverture sur le bilan de l'eau du sol.* Note (*) de MM. **Stéphane Hénin** et **Gérard Monnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une étude effectuée à partir de mesures de drainage et de profils hydriques en cases lysimétriques a montré que le « mulch » agit sur le bilan de l'eau dans le sol en permettant une meilleure utilisation des petites pluies ou des apports d'eau d'irrigation, de la période estivale.

Le « mulching » consiste à protéger la surface du sol par une couverture dans le but de limiter les pertes d'eau par évaporation. C'est une pratique fréquemment utilisée, en particulier dans les vergers où la protection est le plus souvent assurée par une couche de paille de 10 à 20 t/ha. Les effets du « mulching » sur l'état hydrique du sol sont cependant assez contreversés : certaines observations, notamment des mesures d'humidité du sol en période sèche, tendent à montrer que l'effet produit est insensible. Nous nous sommes proposés d'étudier l'action de ce traitement en utilisant des cases lysimétriques de 2 m^2 de surface, couvertes ou non de paille (15 t/ha) et maintenues sans végétation.

Rappelons un fait essentiel : dans un sol nu soumis aux seules pertes par évaporation directe, le transfert d'eau devient pratiquement nul lorsque la distribution de l'eau en fonction de la profondeur, c'est-à-dire le profil hydrique, a pris une certaine forme ([1]). La partie supérieure correspond alors à l'humidité de la terre séchée à l'air et la partie inférieure à la « capacité au champ » du terrain. La quantité totale d'eau perdue par un tel profil « self mulched » c'est-à-dire ne perdant plus d'eau par évaporation, représente environ 35 mm ([2]).

En septembre 1959, après une période de sécheresse de plus d'un mois, l'humidité du sol sous couvert de paille était encore de 21,3 % entre 0 et 5 cm alors qu'elle n'était que de 3,8 % dans la même couche du sol nu.

En mai 1960, dans des conditions de sécheresse analogues, la répartition de l'humidité dans les deux cas est figurée dans le tableau suivant :

Profondeur (cm)	0-5.	10-15.	20-25.	35-40.	50-60.	70-80.
Sol nu	4,3	20,9	23,9	24,8	26,0	27,4
Sol mulché	23,6	25,0	25,5	25,5	26,0	28,3

On constate que le sol sous couverture de paille présente une humidité presque constante en fonction de la profondeur alors que le profil hydrique du sol nu est caractéristique des terrains « self mulched » et qu'il a perdu environ 35 mm par rapport à la réserve du sol immédiatement après ressuyage.

Si l'on considère maintenant le drainage, on constate que son régime varie sensiblement d'un traitement à l'autre au cours des périodes de reprise ou d'intensification. Par exemple, en novembre 1959, à la fin de

la longue période de sécheresse de l'été précédent, le drainage a commencé plus tard dans les cases nues et ce n'est qu'au bout de trois semaines que le drainage quotidien (D_n) des cases nues s'est aligné sur celui (D_m) des cases mulchées. Ces rapports D_n/D_m pendant cette période de reprise rendent bien compte de ce phénomène :

Dates.	$\frac{D_n}{D_m}$.	Dates.	$\frac{D_n}{D_m}$.
13-18 novembre	0	27 novembre	0,6
19 »	0,03	28 »	0,6
20 »	0,06	29 »	0,8
21 »	0,07	30 »	0,95
22-26 »	0,09	1-4 décembre	1,0

Cette observation a pu être renouvelée en 1960, année humide. Au début du mois de juin, on ne recueillait à la base des cases que des « queues de drainage » traduisant la fin, normalement très étalée, de l'égouttage des pluies d'hiver dans des cases de 1,50 m de profondeur utile. Les orages survenus au cours de ce mois n'ont modifié sensiblement que le drainage des cases mulchées.

	Périodes.				
	1er au 6 juin.	7 au 12 juin.	13 au 18 juin.	19 au 24 juin.	25 au 30 juin.
Précipitations (mm)	11,5 (le 6)	25,6	0,3	15,2 (dont 14 le 24)	8,6
Drainage (mm). Cases nues	0,2	0,25	0,40	0,35	0,55
Drainage (mm). Cases mulchées	0,6	7,4	3,5	1,8	10,6

Tout se passe donc comme si la perte d'eau nécessaire pour arrêter l'évaporation sous couverture de paille, était beaucoup plus faible qu'en sol nu. D'après nos évaluations, s'il faut 35 à 40 mm pour qu'un sol nu soit protégé, 5 à 8 mm suffisent sous couvert de paille dont 2 mm provenant de l'eau retenue par la paille. Ces nombres sont d'ailleurs en bon accord avec ceux proposés par Greenham ([3]). Ainsi le mulch paraît jouer le rôle d'un clapet permettant d'emmagasiner l'eau. Après une période de sécheresse, toute pluie supérieure à 8 mm sera mise en réserve ou drainera, si le sol est couvert. Dans les mêmes conditions, seules les pluies supérieures à 35 mm auront le même comportement en sol nu desséché.

Si le sol est cultivé, c'est surtout la plante qui prélèvera l'eau et assurera son évaporation. La différence des stocks d'eau à sa disposition n'est pas considérable puisqu'elle se chiffre au maximum par $35 - 8 = 27$ mm en supposant de plus que la quantité d'eau évaporée sans utilité est la même en présence d'un végétal et en sol nu, ce qui est certainement exagéré. On conçoit alors qu'il soit très difficile en comparant l'humidité de sols sous culture, mulchés et non mulchés de mettre en évidence l'effet bénéfique du mulch, les différences n'apparaissant que d'une manière assez fugace.

Par contre, chaque pluie tombant pendant la période de végétation sera emmagasinée dans une beaucoup plus grande proportion par un sol mulché que par un sol nu. C'est donc par une meilleure utilisation des petites pluies de la période estivale que se manifestera l'action du mulch.

Il permettra de même une meilleure utilisation de l'eau d'irrigation. Il n'en reste pas moins que pendant les périodes de sécheresse absolue, l'effet du mulch sera nul.

Le tableau suivant qui rassemble les excédents mensuels de drainage du sol mulché par rapport au sol nu met nettement en évidence l'importance des conditions climatiques sur l'efficacité du « mulching ».

	Mois.												
	Sept. 1959.	Oct. 1959.	Nov. 1959.	Déc. 1959.	Janv. 1960.	Fév. 1960.	Mars 1960.	Avril 1960.	Mai 1960.	Juin 1960.	Juil. 1960.	Août 1960.	Total.
Précipitations (mm).	0,6	40,4	39,7	84,7	44,2	39,6	42,8	16,9	17,0	61,2	62,9	99,6	549,6
Drainage supplément de la case mulchée (mm)...........	0,3	0	10,5	0	0	2,0	17,6	4,5	3,3	21,7	21,0	53,1	134

On constate que l'excédent de drainage sous mulch est limité aux périodes à la fois chaudes et comportant un minimum de précipitations à l'exclusion des périodes très sèches (septembre et début octobre 1959) ou humides mais froides (hiver 1959-1960).

Même sous végétation, le bénéfice de l'effet moyen est incontestable ainsi que l'ont montré 18 années d'observations sur une autre série de cases lysimétriques cultivées (4) (excédent de 85 mm de drainage au profit de cases mulchées).

En conclusion, le mulch est une pratique efficace à condition de l'utiliser sous un climat où le déficit d'eau ne soit pas dû à une absence totale de pluie, mais à la mauvaise répartition de précipitations faibles ou moyennes. Cette conclusion est également valable pour les petits apports d'eau d'irrigation que le mulch permet d'utiliser de façon plus complète.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) HALLAIRE, *Thèse*, Paris.

(2) TURC, *Thèse*, Paris, Institut National de la Recherche Agronomique, 1955.

(3) D. W. P. GREENHAM, *Orchard soil management 13th intern. hortic. Congress*, Londres, 1952, p. 131.

(4) BASTISSE, *Ann. Agron.*, nos 1-3-4-5, 1953.

(*Laboratoire des Techniques culturales, Versailles.*)

PHYSIOLOGIE. — *Variations du nombre des hématies au cours de crises réticulocytaires du Rat consécutives à l'ingestion de lactose.* Note (*) de MM. **Paul Fournier** et **Maurice Piette** [1], présentée par M. René Fabre.

La crise réticulocytaire consécutive à l'ingestion de lactose est observée dans des circonstances diverses : en cours de croissance normale, dans l'état adulte ou pendant l'évolution du rachitisme expérimental. Cette réticulocytose correspond souvent à une anémie.

Nous avons constaté récemment que le Rat rachitique présente, sous l'effet de l'ingestion de lactose, une augmentation de la proportion des érythroblastes médullaires et du taux de l'hémoglobine contenue dans l'os, ainsi qu'une puissante poussée réticulocytaire [2].

On peut se demander si cette poussée réticulocytaire consécutive à l'ingestion de lactose est propre au cas du rachitisme expérimental et si cette décharge temporaire dans le sang périphérique d'éléments certes normaux mais encore immatures n'est pas accompagnée de modifications du nombre des hématies. Diverses expériences, dont certaines font l'objet de la présente Note, permettent de répondre à ces questions.

Conditions expérimentales. — *Première expérience : Rats rachitiques.* — Dans une première période de 30 jours, 10 rats Wistar d'un poids compris entre 67 et 79 g sont rendus rachitiques par l'administration d'un régime de faible teneur en calcium (0,05 %), régime dont la composition ne diffère de celle du régime témoin décrit ci-dessous que par l'omission de $CaCO_3$. Dans la seconde période, sur laquelle portent les examens, les animaux, répartis en deux lots, reçoivent des régimes de teneur normale en calcium. Le régime du premier lot, dit régime témoin, a la composition centésimale suivante : amidon, 72,5 ; caséine purifiée, 15 ; huile d'arachide, 8 ; mélange salin sans $CaCO_3$ [3], 1,5 ; $CaCO_3$, 1,5 ; mélange vitaminique [4], 1 ; acétate d'axérophtol, 0,0002 ; TiO_2, 0,5. Le régime des rats du second lot, dit régime « lactose », ne diffère du précédent que par l'incorporation de 20 % de lactose à la place d'une même proportion d'amidon.

Au moment de leur mise en lot, puis quelques jours après avoir reçu leurs régimes calciques respectifs, les rats sont soumis à un examen de sang ; quelques gouttes prélevées par section de la queue servent à la numération globulaire et à celle des réticulocytes.

Deuxième expérience : Rats en croissance. — Dès le sevrage, 10 ratons sont répartis en deux lots égaux. Ceux du premier lot reçoivent le régime témoin décrit dans la première expérience ; ceux du deuxième lot reçoivent le régime lactose. De temps à autre, on procède aux mêmes examens que dans l'expérience précédente. En fin d'expérience, les rats sont sacrifiés ; leur rate est prélevée et pesée.

Troisième expérience : Rats adultes. — Dix rats mâles âgés de 7 à 9 mois sont mis en lots. Ces rats sont soumis aux mêmes régimes et aux mêmes examens que ceux de la seconde expérience.

	Désignation des régimes et numérotation des rats.									
	Témoin.					Lactose.				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Expérience 1 : Rats rachitiques.										
Réticulocytes pour 100 *hématies :*										
à la mise en lots	–	–	3,5	–	2	–	3	–	–	4,1
de 12 à 15 jours après	4,5	3,4	3,9	4,8	3,5	23	18	5	14	13,5
Nombre d'hématies (millions/mm³) :										
à la mise en lots	–	–	7,3	–	7,6	–	7	–	–	6,8
de 12 à 15 jours après	7,3	8,1	6,9	7,8	7,9	4,3	5,7	7,2	6,6	5,8
Expérience 2 : Rats en croissance.										
Réticulocytes pour 100 *hématies :*										
au sevrage	33,7	31	30	26	31	32	32	34	34	32
de 7 à 11 jours après	25	23	21	21	13	29	31	34	36	26
de 20 à 25 jours après	15	15	11	13	14	23	25	23	44	51
Nombre d'hématies (millions/mm³) :										
au sevrage	6,1	7,1	6,6	6,2	6,7	8,5	7,7	7,9	7	8,2
de 7 à 11 jours après	5,8	7	6	6,7	6,1	7,9	7,6	7,6	7,2	7,2
de 20 à 25 jours après	8,3	6,9	7,7	6,3	6,6	7,1	7,5	8,1	5,3	5,2
Poids de la rate (mg)	534	518	362	592	486	461	560	1 221	1 062	1 464
Expérience 3 : Rats adultes.										
Réticulocytes pour 100 *hématies :*										
à la mise en lots	5,2	3,5	3,3	3,3	2,8	4,2	3	3,7	3,7	3,2
de 5 à 7 jours après	6	5	3,9	3,3	7,6	13,5	9	13,7	3	22,7
de 12 à 15 jours après	7,9	6	4,5	4,6	4,2	6,3	26	7	4	12
20 jours après	–	–	–	1	–	–	4	–	3,8	3,7
Nombre d'hématies (millions/mm³) :										
à la mise en lots	8,5	7,4	8	9,8	9,7	7,9	8,9	8,9	8,3	7,6
de 5 à 7 jours après	9,9	8,8	9,5	8,7	8,9	6,9	8,5	9,3	9,3	6,5
de 12 à 15 jours après	9,1	8,4	8,5	9,4	8,8	10	5,9	9,7	8,7	8
20 jours après	–	–	–	10,4	–	–	6,9	–	9,3	8,3

Résultats. — Les valeurs groupées dans le tableau se prêtent aux deux constatations suivantes :

1° Chez les animaux témoins, rachitiques ou adultes (expériences 1 et 3), l'instauration du régime d'expérience s'accompagne d'une discrète réticulocytose sanguine dont la signification reste à préciser. Mais l'administration de lactose conduit la plupart des rats à une poussée réticulocytaire beaucoup plus importante.

Chez le Rat au sevrage, dont le taux de réticulocytes est élevé, la présence de lactose dans le régime modère la diminution normale de ce taux ou produit même une augmentation (expérience 2).

2° La réticulocytose est souvent en relation avec une diminution du nombre des hématies. Ainsi, dans l'expérience 1, les animaux qui reçoivent du lactose présentent par rapport aux témoins une anémie importante. Seul le rat 8, qui n'a pas de réticulocytose, possède une numération globulaire normale. Dans l'expérience 2, les rats 9 et 10 dont la poussée réticulocytaire est intense montrent une chute globulaire considérable. Sur le rat adulte (expérience 3), les rats 7 et 10, en crise réticulocytaire aiguë, présentent simultanément une anémie qui tend à s'estomper tandis que la réticulocytose disparaît.

Discussion. — L'existence d'une crise réticulocytaire souvent associée à une anémie demande une interprétation prudente. L'hypothèse d'un facteur stimulant, agissant par voie orale, donc très actif, ne semble pas devoir être retenue, du fait de l'anémie. Il est plus probable que l'accélération de la réticulopoïèse trouve sa cause dans une hémolyse stimulant la moelle osseuse.

L'incidence du lactose dans l'étiologie de ce désordre hématologique ouvre la voie à divers rapprochements dont on ne saurait faire état avant de nombreuses vérifications. Deux observations semblent cependant parfaitement s'accorder avec les faits précédents :

1° à l'occasion, une splénomégalie a été constatée chez des rats qui reçoivent du lactose (5). Le phénomène, inconstant, pourrait être en relation avec un accroissement des processus d'hémolyse puisque les rats qui présentent à la fois une forte poussée réticulocytaire et une anémie notable ont une très grosse rate (expérience 2, rats 9 et 10);

2° en général, les rats qui reçoivent du lactose ont des fèces jaunes. Dans quelques cas d'animaux que l'ingestion de lactose n'influence pas pour ce qui est de la quantité et de la qualité globulaires, les fèces sont grises, semblables à celles des témoins. Et il est fréquent qu'un animal dont les fèces étaient jaune d'or tandis que se déroulait la crise réticulocytaire présente, après cette crise, des fèces dépigmentées.

L'hypothèse d'une hémolyse avec composante splénique conduit en premier lieu à des recherches biochimiques, anatomo-pathologiques, hématologiques et sérologiques actuellement en cours.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Monique Allez, Mlles Marguerite Forestier et Nicole Tardy.

(2) P. Fournier et M. Piette, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1565.

(3) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

(4) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 49.

(5) P. Fournier, H. Susbielle et J. Bescol-Liversac, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3621.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S.* et *Laboratoire d'Hématologie, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Structures mésomorphes qu'adopte un extrait lipidique de cerveau en présence d'eau : étude par diffraction des rayons X.* Note de M[lle] **Françoise Husson**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Dans ce mélange eau-phospholipides, à différentes concentrations, à 22 et 37°, la diffraction des rayons X montre l'existence de deux phases mésomorphes, l'une lamellaire, l'autre hexagonale, dont on décrit la structure.

Dans le cadre d'une étude générale des colloïdes d'association, une équipe de chercheurs du C. R. M. (1) s'est attachée ces dernières années à déterminer les structures des phases mésomorphes que présentent les mélanges, avec l'eau, de lipides polaires simples (savons et détergents) (2). Nous nous sommes proposés d'étendre ces recherches à des lipides plus complexes, d'origine biologique. Ces composés forment avec l'eau des associations colloïdales, dont Nageotte a observé au microscope optique les textures, dites myéliniques, en milieu très dilué (3). Plus récemment, le microscope électronique a révélé en milieu plus concentré une ultrastructure lamellaire (4).

Nous avons utilisé un mélange de phospholipides extraits du cerveau humain, et qui nous a été fourni par W. Stoeckenius (4). Sa composition approximative est 52 % de céphaline, 35 % de lécithine, 13 % de phosphoinositides (4). La technique expérimentale et de calcul a été décrite ailleurs (2).

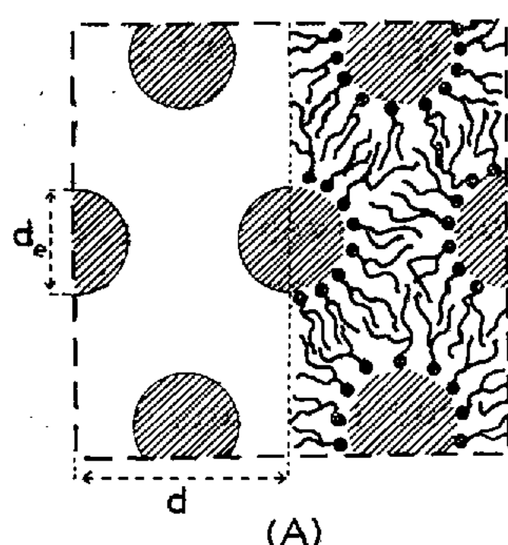
A 37°, nous avons trouvé deux phases mésomorphes, l'une lamellaire, l'autre hexagonale, séparées par une zone de démixtion. Les diagrammes de diffraction de ces deux phases contiennent, d'une part, une bande floue aux environs de $s = 1/4,5$ Å^{-1}, caractéristique des chaînes hydrocarbonées à l'état liquide, et d'autre part, plusieurs raies nettes et fines, situées aux petits angles. Dans la phase lamellaire, les espacements de ces raies correspondent à l'empilement de feuillets plans, parallèles et équidistants; dans la phase hexagonale, les espacements indiquent la présence de cylindres indéfinis, assemblés suivant un réseau hexagonal bidimensionnel.

Phase lamellaire. — La structure est la suivante : les molécules de phospholipides constituent des feuillets bimoléculaires, remplis par les chaînes hydrocarbonées à l'état liquide, tapissés par les groupes polaires, et séparés les uns des autres par l'eau (*fig.* 1 B).

Lorsque la concentration en eau diminue, le feuillet de phospholipides garde une épaisseur sensiblement constante, égale en moyenne à 42 Å, alors que l'épaisseur du feuillet d'eau diminue. La surface moyenne disponible par groupe polaire à la surface du feuillet est 72 Å^2.

Phase hexagonale. — Dans cette phase, l'eau et la partie polaire des molécules de lipides forment des cylindres indéfinis disposés aux nœuds d'un réseau hexagonal bidimensionnel; les chaînes hydrocarbonées liquides remplissent l'espace entre cylindres (*fig.* 1 A).

Lorsque la concentration en eau diminue, le diamètre des cylindres d'eau décroît, tandis que la surface moyenne disponible par groupe polaire à l'interface lipide-eau, S_a, décroît régulièrement (*fig.* 2). Ceci est analogue à la variation de S_a dans la phase mésomorphe la moins concentrée en eau d'un mélange savon-eau ([2]).



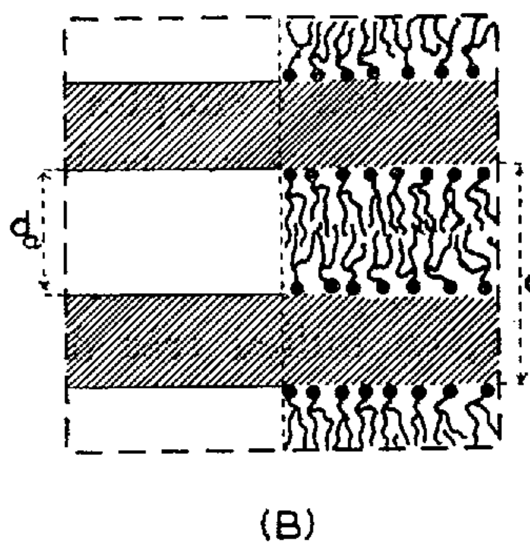


Fig. 1.

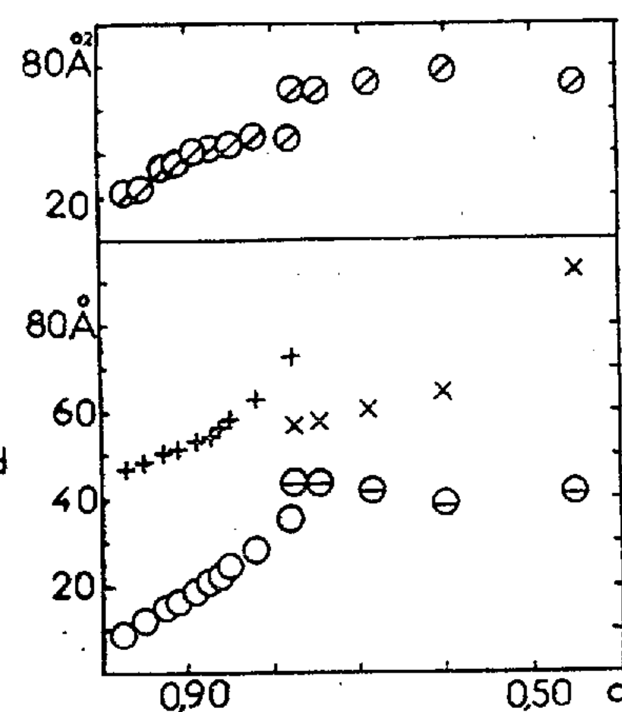


Fig. 2.

Fig. 1. — Représentation schématique des structures.
(A) phase hexagonale; (B) phase lamellaire.

Fig. 2. — Variation à 37° des éléments de structure des phases lamellaire et hexagonale, en fonction de la concentration (*c* : gramme de lipides par gramme de mélange).
Phase lamellaire : ×, équidistance des feuillets;
⊖, épaisseur des feuillets de lipides (*d*, *fig.* 1).
Phase hexagonale : +, distance entre cylindres; ○, diamètre des cylindres d'eau (d_e, *fig.* 1); ⦸, surface moyenne disponible par groupe polaire à l'interface lipide-eau, S_a.

Remarquons que cette structure est l'inverse de celle de la phase médiane, phase qu'on trouve dans certains systèmes lipides-eau décrits précédemment ([2]). En effet, dans la phase médiane, ce sont les chaînes hydrocarbonées qui constituent l'intérieur des cylindres, groupes polaires à la surface; et c'est l'eau qui remplit l'espace entre cylindres. Notre choix entre ces deux structures inverses s'appuie sur les raisons suivantes :

a. Si l'on adoptait une structure du type de la phase médiane, le diamètre des cylindres de phospholipides serait très grand, et même en admettant que les faces en regard des cylindres s'applatissent, l'épaisseur d'eau entre cylindres serait très petite; de plus les valeurs de la surface S_a seraient très élevées, supérieures même à celles de S_a dans la phase lamellaire, et croîtraient lorsque la concentration en eau diminue, ce qui va à l'encontre de toutes nos observations antérieures.

b. Dans tous les systèmes déjà étudiés ([2]), la phase médiane existe toujours à des concentrations en eau supérieures à celles de la phase lamellaire; or dans le cas des phospholipides, l'ordre dans lequel se succèdent en fonction de la concentration les phases lamellaire et hexagonale est inverse.

Structure liquide des chaînes hydrocarbonées. — Dans ces phases, les chaînes hydrocarbonées sont liquides, comme le montre la bande floue à $s = 1/4{,}5\ \text{Å}^{-1}$, et la variation thermique des paramètres ([2]). Nous avons souligné l'importance de ce caractère liquide dans les phases mésomorphes eau-lipides simples; l'étude du mélange eau-phospholipides à 22° permet les mêmes conclusions. En effet, à 22° existe la phase lamellaire, dans un intervalle de concentrations analogue à 37°; par contre la phase hexagonale n'existe que sur un intervalle très étroit, autour de 85 % de lipides. Au-delà, les chaînes hydrocarbonées perdent leur configuration liquide; en même temps l'homogénéité du système se rompt, et il apparaît dans les diagrammes de nouvelles raies, qui semblent appartenir à deux familles distinctes, l'une lamellaire, l'autre hexagonale, dues à des composés cristallisant séparément. La température T_c à laquelle les chaînes hydrocarbonées subissent cette transformation dépend de la concentration; elle est analogue à la température de Krafft bien connue dans les diagrammes de phase savon-eau ([2]).

Remarques. — L'ensemble des résultats relatifs à la phase lamellaire recoupe les observations de microscopie électronique ([4]) et quelques résultats plus anciens de diffraction des rayons X ([5]). La phase hexagonale n'avait jamais été mise en évidence; la structure que nous avons proposée pour elle vient d'être confirmée par des observations au microscope électronique ([6]). Il serait hasardeux d'étendre à des milieux biologiques ces observations effectuées avec des systèmes simplifiés : il est évident toutefois que les propriétés de perméabilité de la phase hexagonale doivent être remarquables.

(1) Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.

(2) V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios et F. Husson, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 660; F. Husson, H. Mustacchi et V. Luzzati, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 668.

(3) Nageotte, *Morphologie des gels lipoïdes*, Hermann, Paris, 1937.

(4) W. Stoeckenius, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 491.

(5) K. Palmer et F. O. Schmitt, *J. Cellular and Compar. Physiology*, 17, 1941, p. 385.

(6) W. Stoeckenius, résultats non publiés.

(*C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Protection chimique élective de l'intestin chez des souris irradiées à doses supralétales de rayons X.* Note de M. **Raymond Latarjet**, Mme **Odette Lartigue** et Mlle **Édith Estienne**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le mélange AET-Thiogel, administré par voie orale, protège électivement l'intestin, et permet d'irradier la Souris à des doses largement supérieures à celles de la mort hémopoïétique, sans entraîner la mort intestinale.

L'irradiation totale par une dose supralétale de rayons X abaisse l'immunité, détruit la moelle osseuse, et permet de substituer à cette dernière une moelle étrangère. Toutefois, lorsque la dose dépasse 1000 r, les animaux meurent en 3 à 6 jours de « mort intestinale aiguë ». Au moyen d'une substance déposée localement, nous avons essayé de protéger électivement la muqueuse intestinale tout en maintenant la radiosensibilité du système hémopoïétique. Plus précisément, nous avons recherché des conditions expérimentales qui réalisent les faits suivants, pour une dose de 1200 r : *a.* protection élective de l'intestin grêle; *b.* destruction de la moelle; *c.* destruction du système lymphoïde, condition qui n'est pas réalisée par la protection mécanique de l'intestin extériorisé (1); *d.* survie au-delà de 30 jours après greffe de moelle isologue ou homologue. Dans ce travail préliminaire, nous n'avons effectué que des greffes isologues.

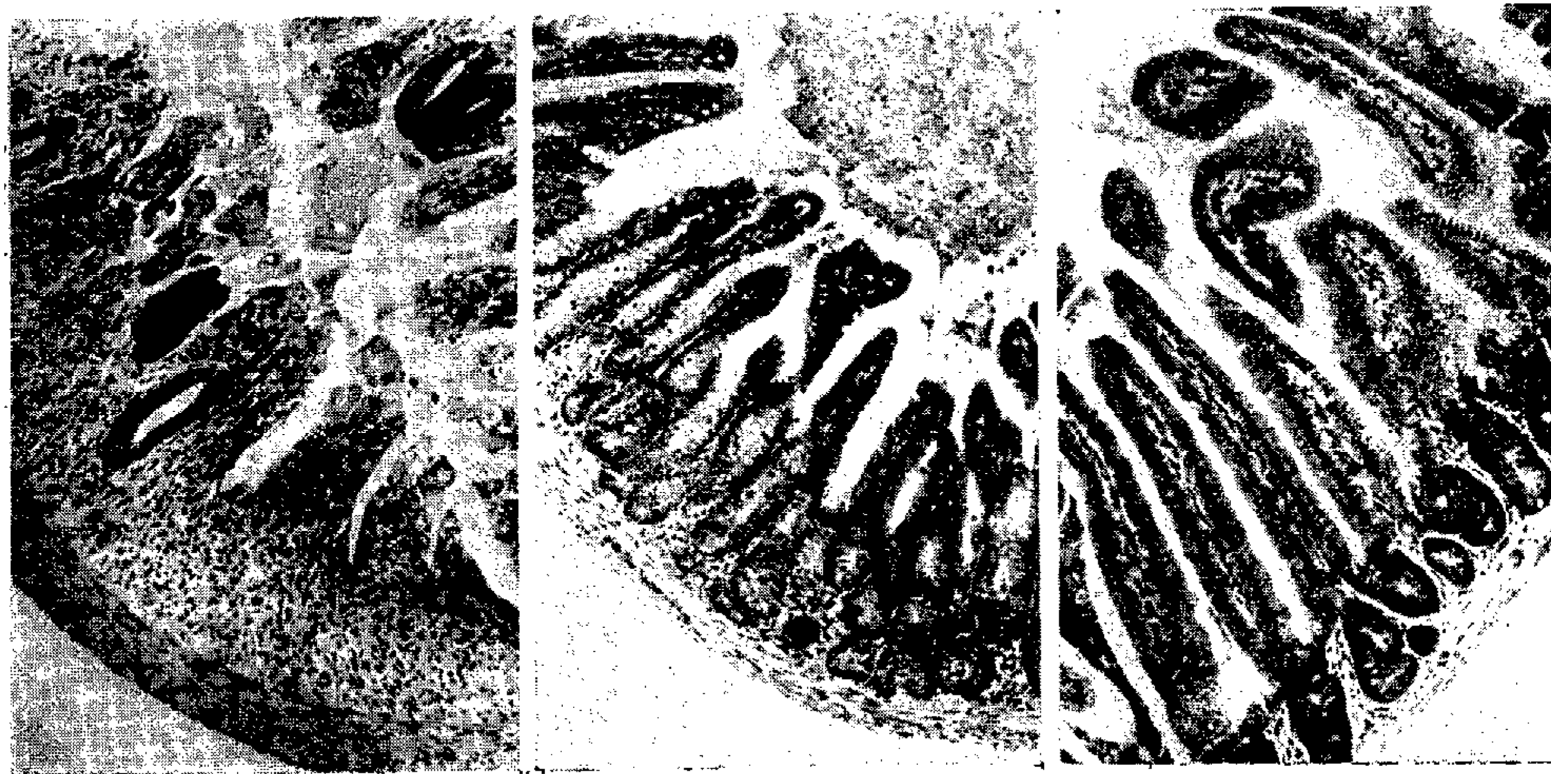


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Intestin grêle.

Fig. 1. — Souris témoin, 5e jour.
Fig. 2. — Souris protégée, 5e jour.
Fig. 3. — Souris protégée, 7e jour.

Comme protecteur, nous avons utilisé la 2-aminoéthylisothiourée (AET), incorporée dans une gélatine soufrée, le Thiogel A. de Schwarz [2]. L'AET protégeant tous les tissus [3], le problème consistait à le mettre au contact de toute la muqueuse de l'intestin, et à examiner si cet organe se trouve alors beaucoup mieux protégé que la moelle. Le Thiogel, légèrement protecteur par soi-même, avait pour but d'assurer la répartition plus égale de l'AET.

A. Des souris mâles et femelles de la lignée XVII, âgées d'environ 60 jours, recevaient par voie orale 8,5 mg d'AET et 100 mg de Thiogel A dans 1 ml d'eau, par deux ingestions distantes de 25 mn. 10 mn après la seconde, on irradiait la totalité de l'animal avec 900 r, puis, la tête étant protégée par du plomb, on administrait 300 r supplémentaires (250 kV, 12 mA, 2 mm Al, 0,3 mm Cu, distance 40 cm, 100 r/mn). Cette procédure fournit une dose de 900 r sur la moelle crânienne, et évite la « mort céphalique » qui se produit entre les 7e et 9e jours lorsque la tête reçoit les 1200 r. 2 h après l'irradiation, on injectait par voie intraveineuse environ 2.10^7 cellules de moelle isologue en suspension dans 0,2 ml de Tyrode.

Quatre lots de souris furent constitués conformément au tableau I.

TABLEAU I.

Lot.	Nombre d'animaux.	Protection de l'intestin.	Greffe de moelle.	Survivants au 7e jour.	Survivants au 14e jour.	Survivants au 30e jour.
1...........	46	—	—	0	–	–
2...........	21	—	+	0	–	–
3...........	50	+	—	38	0	–
4...........	23	+	+	20	9	9

Les résultats montrent que la protection de l'intesntin a empêché la mort intestinale (lots 3 et 4) sans supprimer la mort hémopoïétique (lot 3) laquelle est empêchée dans 40 % des cas par la greffe isologue (lot 4). Les coupes histologiques (planche) confirment que chez les souris protégées du lot 3, la moelle est aussi dépeuplée que celle des témoins du lot 1, et le demeure jusqu'à la mort hémopoïétique. En revanche, la muqueuse intestinale, détruite chez les témoins (lots 1 et 2) semble intacte chez la plupart des souris protégées. Cependant, nos conditions expérimentales sont encore imparfaites : la distribution irrégulière du protecteur le long de l'intestin grêle, dont certains segments présentent d'importantes radiolésions, est la cause des morts précoces dans les lots 3 et 4. Les morts plus tardives sont dues surtout à l'échec de la greffe, aux infections et aux hémorragies.

B. Pour estimer le caractère électif de cette protection, nous avons dénombré les survivants au 7e et au 30e jours après diverses doses chez des animaux protégés (tableaux II et III), estimant que les premiers ont échappé à la mort intestinale et les seconds à la mort médullaire.



Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Moelle fémorale.

Fig. 4. — Souris témoin, 5e jour.
Fig. 5. — Souris protégée, non restaurée, 5e jour.
Fig. 6. — Souris protégée, non restaurée, 11e jour.
Cette planche se rapporte aux souris du tableau I, lots 1 et 3.

TABLEAU II.

Dose (r).	Nombre d'animaux.	Protection chimique.	Survivants au 7e jour.
1 000	16	—	6
1 100	12	—	0
1 200	50	+	38
1 500	10	+	5
1 600	12	+	0

TABLEAU III.

Dose (r).	Nombre d'animaux.	Protection chimique.	Survivants au 30e jour.
800	12	—	0
800	10	+	10
900	16	+	1
950	20	+	0

Grossièrement, la protection entraîne un recul de la dose d'environ 150 r pour la mort médullaire et de 500 r pour la mort intestinale.

(1) S. T. Taketa, M. N. Swift et V. P. Bond, *Amer. J. Physiol.*, 196, 1959, p. 97.
(2) Offerts par les Docteurs D. G. Doherty et David Schwarz.
(3) J. R, Maisin, et D. G. Doherty, *Fed. Proc.*, 19, 1960. p. 564.

(*Institut du Radium, Fondation Curie.*)

SÉROLOGIE. — *L'évolution comparée du protéinogramme et de la réaction de fixation du complément dans l'immunisation expérimentale du Lapin avec des antigènes parasitaires.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Bénex** et M. **Robert Deschiens**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude comparée de l'évolution chronologique des fractions protéiniques électrophorétiques, exprimées en pourcentage, et de la réaction de fixation du complément, sur des sérums de Lapin immunisés avec des antigènes parasitaires (antigène distomien, antigène hydatique) montre, dans un premier temps, une augmentation des globulines α^2 avec réaction de fixation du complément négative; dans un deuxième temps, une augmentation du taux des β-globulines avec apparition d'une réaction de fixation du complément positive; dans un troisième temps, une augmentation des γ-globulines avec accentuation considérable de la positivité de la réaction de fixation du complément. Ces données sont indicatives des conditions biochimiques dans lesquelles apparaissent les anticorps parasitaires.

Nous avons montré (1), (2), (3) que les protéinogrammes, établis par électrophorèse, des sérums de malades atteints de distomatoses, de bilharzioses et de filarioses pouvaient être discriminés en fonction des espèces parasites en cause.

Nous apportons, dans la présente Note, des données permettant de comparer l'évolution du protéinogramme (appareil de Jouan, solution tampon de Michaelis, séparation électrophorétique sous un potentiel de 160 V pendant 15 h; force ionique du tampon : 0,05 A, coloration au bleu de bromothymol) du sérum d'animaux (lapins) au cours de l'immunisation par des antigènes parasitaires (extrait de *Fasciola hepatica*, extrait de kystes hydatiques à *Echinococcus granulosus*), d'une part, et, d'autre part, l'évolution de la réaction de fixation du complément, sur les mêmes sérums, avec les mêmes antigènes parasitaires.

Les antigènes utilisés pour préparer les animaux (quatre lapins pour l'antigène distomien, quatre lapins pour l'antigène hydatique, plus les témoins) sont les antigènes stabilisés à basse température, sans traumatisme biochimique, filtrés sur esters de cellulose et titrant 15 cg d'extrait sec par millilitre, préparés dans notre Service à l'Institut Pasteur. L'immunisation a été réalisée par voie intraveineuse à raison de trois injections à 2 jours d'intervalle par semaine aux doses de 38 mg/kg, la 1re semaine, 76 mg/kg la 2e et la 3e semaines, puis par une injection terminale de rappel de 230 mg/kg à la fin de la 4e semaine.

Les tableaux I (étude comparée des variations, en pourcentage, des fractions protéiniques et de la réaction de fixation du complément, du sérum des animaux traités avec l'antigène distomien) et II (étude comparée des variations en pourcentage des fractions protéiniques et de la réaction de fixation du complément, des animaux traités avec l'antigène hydatique), montrent l'évolution comparée quantitative des fractions protéiniques du sérum et de la réaction de fixation du complément avec le même sérum.

On voit que, pour les quatre animaux inclus dans chaque groupe prospecté, les résultats sont de même sens et quantativement comparables.

TABLEAU I.

Étude comparée du protéinogramme et de la réaction de fixation du complément du sérum de lapin immunisé, expérimentalement, à l'aide d'antigène distomien.

	Lapins n°	Fraction (%) A.	α_1.	α_2.	β.	γ.	Réaction de fixation du complément à l'antigène distomien.
Avant injection.	1.....	57	3	9	12	19	Négative
	2.....	55	2	13	13	17	»
	3.....	54	2	13	15	16	»
	4.....	58	2	11	12	17	»
8 jours après la 1re injection.	1.....	53	1	11	15	20	Positive 1/16
	2.....	48	2	10	22	18	» »
	3.....	50	2	13	18	17	» »
	4.....	47	1	10	22	20	» »
15 jours après le début des injections.	1.....	51	2	20	10	17	Positive 1/32
	2.....	50	2	13	15	20	» 1/64
	3.....	45	2	10	25	18	» 1/16
	4.....	48	2	12	18	20	» 1/32
3 semaines après le début des injections.	1.....	53	3	9	12	23	Positive 1/64
	2.....	50	2	13	11	24	» 1/128
	3.....	53	2	11	12	22	» 1/64
	4.....	54	2	10	13	21	» 1/64
8 jours après l'injection de rappel.	1.....	45	1	12	12	30	Positive 1/128
	2.....	53	2	10	10	25	» 1/128
	3.....	52	1	9	11	27	» 1/64
	4.....	47	2	11	12	28	» 1/128

TABLEAU II.

Étude comparée du protéinogramme et de la réaction de fixation du complément du sérum de lapin immunisé, expérimentalement, à l'aide d'antigène hydatique.

	Lapins n°	Fraction (%) A.	α_1.	α_2.	β.	γ.	Réaction de fixation du complément à l'antigène hydatique.
Avant injection.	1.....	59	4	11	10	16	Négative
	2.....	59	3	11	11	16	»
	3.....	60	2	10	12	16	»
	4.....	58	3	11	11	17	»
8 jours après la 1re injection.	1.....	50	3	17	13	17	Négative
	2.....	57	3	14	11	15	Positive 1/16
	3.....	51	2	20	12	15	Négative
	4.....	53	3	17	12	15	»
15 jours après le début des injections.	1.....	46	1	13	24	16	Positive 1/16
	2.....	50	2	11	19	18	» 1/32
	3.....	45	2	15	18	20	» 1/32
	4.....	47	2	13	20	18	» 1/16

TABLEAU II (*suite*).

	Lapins nº	Fraction (%) A.	α_1.	α_2.	β.	γ.	Réaction de fixation du complément à l'antigène hydatique.
3 semaines après le début des injections.	1.....	54	2	12	12	20	Positive 1/32
	2.....	50	2	16	10	22	» 1/64
	3.....	43	2	15	16	24	» 1/64
	4.....	49	2	14	13	22	» 1/32
8 jours après l'injection de rappel.	1.....	50	2	12	13	23	Positive 1/32
	2.....	45	1	12	13	29	» 1/128
	3.....	58	1	8	8	25	» 1/64
	4.....	51	2	10	11	26	» 1/64

Il ressort de ces résultats que l'évolution chronologique, des protéinogrammes d'une part, et, d'autre part, de l'apparition et du développement de la positivité de la réaction de fixation du complément ainsi que de l'élévation de son taux — aussi bien en ce qui concerne l'antigène hydatique que l'antigène distomien — présente trois étapes reliées entre elles.

Dans un premier temps (8 à 15 jours après le début de l'immunisation), on note une augmentation du taux des globulines α_2; à ce moment, la réaction de fixation du complément est encore négative.

Dans un second temps (15 à 20 jours après le début de l'immunisation) les globulines α_2 régressent pour atteindre la normale et le taux des β-globulines s'élève de façon marquée, en même temps, la réaction de fixation du complément devient positive à un taux relativement peu élevé.

Dans un troisième temps (au-delà du 20e jour), les β-globulines régressent à leur tour et le taux des γ-globulines augmente progressivement pour atteindre un taux élevé, parallèlement, la réaction de fixation du complément atteint graduellement un taux de positivité important.

Il y a, néanmoins, dans cette évolution comparée, des différences de modalités entre le comportement du sérum vis-à-vis de l'antigène hydatique (augmentation plus précoce des α_2 et plus tardive des β) et de l'antigène distomien (démarrage lent de l'élévation du taux des antigènes α_2, augmentation plus précoce des β-globulines).

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) R. DESCHIENS et J. BÉNEX, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1380.

(2) R. DESCHIENS et J. BÉNEX, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2103.

(3) R. DESCHIENS et J. BÉNEX, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2611.

(*Institut Pasteur, Service de Parasitologie.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude des anticorps responsables de la réaction d'immunofluorescence avec le système* Treponema pallidum, *sérum de sujet atteint de tréponématose.* Note (*) de MM. **Jacques Pillot** et **Louis-Jacques Borel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Cette réaction est due à un ou des anticorps spécifiques des tréponèmes pathogènes et à l'antiprotéine du groupe des tréponèmes pathogènes et non pathogènes; la réagine n'intervient pas.

Les sérologistes ont appliqué avec succès la réaction d'immunofluorescence au diagnostic de la syphilis en employant comme antigène des tréponèmes pâles (1), (2). On sait que le sérodiagnostic de la syphilis est basé sur la recherche de trois anticorps différents : la réagine décelée à l'aide d'antigène lipidique de Wassermann (cardiolopide), l'antiprotéine du groupe des tréponèmes pathogènes et non pathogènes mise en évidence avec un antigène Reiter, et l'immobilisine, anticorps spécifique des tréponèmes pathogènes révélée par la réaction de Nelson. Dans ce travail, nous avons cherché à connaître la nature du ou des anticorps qui interviennent dans la réaction d'immunofluorescence.

Nous avons utilisé la technique décrite par l'un de nous (2). Comme antigène, nous avons employé soit des tréponèmes pâles (souche Nichols cultivée dans le testicule du lapin), soit des tréponèmes Reiter, provenant d'une culture jeune, fixés sur les lames par chauffage une demi-heure à 60°.

Un sérum de lapin anti-Reiter a été examiné par la méthode directe après combinaison de ses globulines avec de l'isothiocyanate de fluorescéine. Les autres sérums provenant soit de l'Homme, soit du Lapin ont été étudiés à l'aide de la technique indirecte; dans ces cas, on a employé respectivement un immun sérum de lapin anti-γ-globuline humaine et un immunsérum de canard antiglobulines de lapin, conjugués tous deux avec la fluorescéine. On a déterminé les dilutions optimales d'utilisation des « conjugué anti-homme » et « conjugué anti-lapin » par des titrages sérologiques. Dans le premier cas, on prépare plusieurs séries parallèles de tréponèmes pâles traités par des dilutions croissantes de tiers en tiers de sérum d'homme syphilitique, puis on fait agir sur ces séries des dilutions croissantes de tiers en tiers du « conjugué anti-homme ». On observe avec quelle dilution du conjugué on peut déceler la plus petite quantité de sérum syphilitique : ici la dilution 1/40. Comme dans les autres réactions immunologiques, on observe une diminution de l'intensité du phénomène en présence d'un excès des réactifs. Le « conjugué anti-lapin » est titré de la même façon avec des tréponèmes Reiter et un sérum de lapin anti-Reiter : dilution optimale 1/40. Si dans ces titrages, on utilise des systèmes immunologiques croisés, tréponème Reiter — sérum syphilitique et trépo-

nème pâle — sérum anti-Reiter, on obtient des titres identiques à ceux donnés par les systèmes homologues.

On a utilisé des sérums d'hommes atteints de syphilis, de pian ou de pinta, des sérums humains ne renfermant que de la réagine et, comme témoins des sérums d'hommes normaux. On a employé également des sérums de lapins syphilitiques, anti-Reiter, anti-cardiolipide et normaux. Pour éliminer la réagine ou l'anti-protéine de groupe contenue dans un sérum, on a effectué des épuisements respectivement avec une suspension antigénique du type Kline et avec des tréponèmes Reiter lavés et délipidés ([3]).

Tous les sérums étudiés ont été examinés avant et après épuisement à l'aide de la réaction de fixation du complément (technique de Kolmer) avec un antigène à base de cardiolipide ou avec un antigène tréponémique préparé avec la souche Reiter.

Les résultats types obtenus sont exposés dans le tableau ci-dessous.

	Fixation C'.		Fluorescence.		
	CL.	Reiter.	Tp.	Reiter.	Nelson.
Sérum homme syphilis	12	6	270	90	180
Id. épuisé Reiter	6	0	270	< 10	120
Id. épuisé Reiter + Kline	0	0	270	< 10	–
Sérum homme pian	64	48	2430	270	–
Id. épuisé Reiter	24	0	810	< 10	–
Id. épuisé Reiter + Kline	0	0	810	< 10	–
Sérum homme pinta	96	32	810	270	–
Id. épuisé Reiter	24	0	270	< 10	–
Id. épuisé Reiter + Kline	0	0	270	< 10	–
Sérum lapin syphilis	3	16	810	270	–
» » anti-Reiter	0	400	2430	810	0
» homme réagine	8	0	< 10	< 30	0
» lapin anti-CL	160	0	< 10	< 30	–

Titres des sérums donnés par la réaction de fixation du complément : C' (dilutions de demi en demi), par la méthode indirecte d'immunofluorescence (dilutions de tiers en tiers) et par le test de Nelson (dilutions de tiers en tiers); CL, cardiolipide; Tp, tréponème pâle.

Les sérums d'hommes atteints de tréponématoses et les sérums de lapins syphilitiques donnent des réactions positives avec le tréponème pâle et avec le tréponème Reiter. Le sérum de lapin anti-Reiter réagit avec le tréponème pâle. Les sérums d'hommes épuisés avec le tréponème Reiter réagissent encore avec le tréponème pâle. On peut conclure que l'anti-protéine de groupe intervient dans la réaction d'immunofluorescence exécutée avec le tréponème pâle et que d'autres anticorps élaborés spécifiquement sous l'action des tréponèmes pathogènes (*Tr. pallidum*, *Tr. pertenue*, *Tr. carateum*) sont également révélés par cette réaction. Ce fait a été confirmé par l'examen de 125 sérums humains syphilitiques qui ont tous donné avec le tréponème pâle des titres plus élevés (écart de 1 ou 2 dilutions) et des fluorescences plus éclatantes qu'avec le tréponème Reiter. Cependant,

le titre du sérum de lapin anti-Reiter est plus bas avec le tréponème Reiter qu'avec le tréponème pâle, qu'on emploie la méthode directe ou indirecte; ce phénomène paradoxal tendrait à montrer que, dans les conditions où l'on exécute la réaction, l'antigène protéique de groupe serait sous une forme plus disponible à la surface du tréponème pâle qu'à la surface du tréponème Reiter.

La réagine n'intervient pas dans la réaction d'immunofluorescence : si on l'élimine des sérums d'hommes atteints de tréponématoses, les titres obtenus ne sont pas modifiés et les sérums d'Homme et de Lapin ne contenant que de la réagine donnent des résultats négatifs.

Dans la pratique du sérodiagnostic de la syphilis et des autres tréponématoses, il peut être intéressant de faire appel à l'immunofluorescence dans le cas où l'on suspecte l'existence d'une « réaction faussement positive »; si le sérum examiné ne renferme que de la réagine, l'immunofluorescence donnera un résultat négatif. Par contre, si un sérum renferme de l'antiprotéine de groupe décelée par une fixation du complément, l'immunofluorescence n'apportera pas d'éléments nouveaux, car elle donnera également un résultat positif; si l'on désire dans ce cas révéler des anticorps spécifiques des tréponèmes pathogènes, il faudra épuiser le sérum au préalable avec des tréponèmes Reiter. Enfin, si un sérum ne contient que de la réagine et des anticorps spécifiques des tréponèmes pathogènes, l'immunofluorescence donnera un résultat de même valeur que la délicate réaction de Nelson.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) W. E. DEACON, *Proc. Soc. Exp. Med. Biol.*, 96, 1957, p. 477.

(2) L. J. BOREL et P. DUREL, *Path. Biol.*, 7, 1959, p. 2317.

(3) M. FAURE et J. PILLOT, *Ann. Inst. Past.*, 99, 1960, p. 729.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Sensibilité de la globine aux substances cancérigènes.* Note de M[lle] **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Un travail antérieur a permis de retenir l'action des substances cancérigènes sur différents états physicochimiques qui orientent vraisemblablement la synthèse de l'hémoglobine et de ferments apparentés.

On admet que la métalloporphyrine de l'hémoglobine est unie à la copule protidique par un reste imidazolique d'histidine, le noyau constituant le pont qui rattache l'hème à la globine. Or, si le fer intervient dans l'architecture de ce pont, un lien s'établit aussi entre les noyaux pyrrole et imidazole. Ce lien actif dans l'édification de la molécule ressort de la courbe de démixtion eau-pyrrole tracée en fonction du taux d'imidazole [1], [2]. Les substances cancérigènes altèrent la courbe de démixtion et, de ce fait, attaquent le pont nucléaire. L'affinité de l'imidazole pour les substances est à l'origine de l'altération.

Une telle affinité relevée sur un groupement terminal libre de la globine appelle l'étude de la copule protidique elle-même.

Des solutions aqueuses de globine, d'hématine, de méthémoglobine, d'hémoglobine et d'oxyhémoglobine ont été examinées.

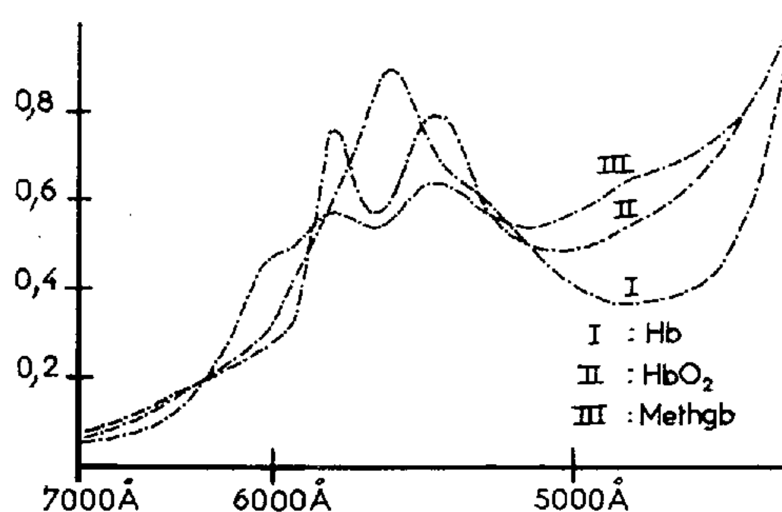
La globine (Gb), en phase aqueuse, a été préparée à partir de la globine bovine réversée en poudre. On sait que le produit comporte généralement une fraction de globine dénaturée, la dénaturation, dans l'acception habituelle du terme, donnant à la globine la propriété de s'insolubiliser et de former, après union avec l'hématine suivie de réduction, un hémochromogène incapable de fixer l'oxygène [3]. La solution a été faite à raison de 3 g de globine pour 100 g d'eau. Le milieu est légèrement trouble. L'opacité est mesurée au diffuso-absorptiomètre de Dognon. On trouve pour la solution de globine la valeur 3 dans les conditions particulières de sensibilité où l'opacité de l'eau s'exprime par 1. L'opacité 3 se maintient lorsque l'âge de la solution atteint 4 jours mais s'élève à 6 après 8 jours. La dénaturation progresse donc avec le vieillissement, le phénomène se vérifie non seulement à l'opacification du milieu mais aussi à la naissance ultérieure de l'hémochromogène. Après 10 jours, la solution conserve encore un peu de globine réversée. Le spectre de la solution fraîche de globine lu dans l'ultraviolet donne bien la bande prévue à 2 780 Å.

La solution d'hématine est préparée à partir de l'hématine cristallisée. On dissout à peine 1 g d'hématine dans 1 000 g d'eau alcalinisée à raison de 2 mol de soude pour 1 mol d'hématine. Le pH $\neq$ 9,3. La solution est claire et le spectre satisfaisant [3].

La méthémoglobine (Methgb.) est préparée à partir de la solution d'hématine à 1 ‰ additionnée d'un volume égal de globine à 3 %. Un trouble

réapparaît qu'on dissipe en introduisant 1,3 ml de soude 0,1 M dans 10 ml de mélange. Le pH ≠ 8,5. Le spectre est donné par la figure.

L'hémoglobine est préparée à partir de la solution précédente de méthémoglobine fraîche dans laquelle on introduit l'hydrosulfite de soude ($S_2O_4Na_2$) en poudre à raison de 0,5 mg pour 1 ml de solution [3]. Le pH ≠ 8. La quantité de poudre a été déterminée par tâtonnement à 1 μg près pour éviter la formation immédiate d'oxyhémoglobine et de sulfohémoglobine. Le spectre est lu après 5 mn de contact (*fig.*).



Densité optique observée sous 0,2 cm d'épaisseur.
Enregistrement sur spectrophotomètre 4000 A Perkin Elmer.

L'oxyhémoglobine (Hb O_2) est obtenue en exposant à l'air la solution d'hémoglobine. Son spectre indique la proportion de globine non dénaturée.

Le choix des substances est limité par leurs caractères de solubilité (solubilisation plus ou moins lente) et par la position des maximums d'absorption. On étudie : le diméthyl-3-2'-amino-4-azobenzène (DM 3-2' AAB), le 4-diméthylaminoazobenzène (DMAAB), le 3'-méthyl-4-diméthylaminoazobenzène (3'-MDMAAB), le 4-aminoazobenzène (AAB), le 4-aminostilbène (AS), substances cancérigènes d'activité différente; l'azobenzène (AB) et le nitrofluorène (NF), substances non cancérigènes.

Lorsqu'on introduit les substances dans la solution aqueuse de globine fraîche, un complexe globine-substance prend naissance. Le louche ne permet pas de préciser la valeur de la densité optique mais on relève les observations suivantes : 1° dans le cas de corps non décelables dans l'eau : (DMAAB) et (3'-MDMAAB), les bandes de ces corps apparaissent nettes en raison de la solubilisation produite par la globine; 2° dans le cas de corps hydrosolubles, les bandes se déplacent vers le visible. L'effet bathochrome s'accuse avec l'activité (tableau).

On croit pouvoir affirmer qu'il n'y a pas dénaturation de globine dans le sens habituel du terme car l'opacité des solutions avec ou sans substance s'exprime par les mêmes valeurs. De plus, les spectres de Hb et de HbO_2 n'accusent pas de modification entre 5 250 et 6 000 Å selon que la globine est complexée ou non. L'hémochromogène n'apparaît donc pas plus dans un cas que dans l'autre.

	DM3-2'AAB (++++)	DMAAB (+++)	3'MDMAAB (+++)	AAB (+)	AB (–)	AS (++++)	NF (–)
H_2O	3730	—	—	3740	3160	2970	3370
Sol. Gb.	3900	4160	4200	3880	3200	3310	3370
Sol. Methgb.	—	—	—	—	3200	3380	—

Longueurs d'ondes (Å) des maximums d'absorption.
Substances dans les différents milieux. Age des solutions de globine variant de 1 à 4 jours.

La méthémoglobine faite à partir de la globine complexée a été examinée entre 2 500 et 7 000 Å. L'étude est délicate en raison des bandes multiples qui chevauchent dans la généralité des cas. Cependant, il existe deux substances (AB) et (AS) dont la bande est parfaitement isolée et cette bande observée dans la solution de méthémoglobine apparaît déplacée dans le même sens que dans la solution de globine (tableau). Or, la position des bandes n'est affectée ni par l'hématine, ni par la soude introduite. Ainsi, la complexion à la globine se maintient-elle lorsque l'hème est fixé. La méthémoglobine traîne donc un corps nouveau qui s'accroche au niveau du pont hème-globine. Il peut en résulter un alourdissement qui, sans retentir sur le taux d'hémoglobine ou d'oxyhémoglobine formée, gêne le transport d'oxygène. Un retard dans la formation de Hb O_2 est apparu un certain nombre de fois mais le phénomène difficile à préciser *in vitro* appelle une autre étude.

De toutes façons, l'action des substances cancérigènes sur le ferment, action due à leur complexion à la globine, est intensifiée par leur complexion à l'amide nicotinique, facteur de l'hème synthétase ([4]), (*).

([1]) F. B. Klynstra, *Expérentia*, Suisse, 14, 1958, n° 12, p. 437.
([2]) S. Hatem, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1728.
([3]) H. Bénard, A. Gajdos et M. Tissier, *Hémoglobine et pigments apparentés*, Masson, 1949.
([4]) S. Hatem, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4479. Cette Note comporte une erreur : la légende de la figure IV est indiquée sous la figure I, celle de la figure I sous la figure II, celle de la figure II sous la figure III et celle de la figure III sous la figure IV.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 15 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de décembre 1960.

(*Suite.*)

XXe *Conférence de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée. Propositions de la Commission de nomenclature de Chimie biologique*, par Didier Bertrand, in *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1960, 42, n°s 7-8; 1 extrait 24 cm.

Association scientifique des pays de l'Océan indien. *Répertoire des principales organisations scientifiques de l'Océan indien. IV. Madagascar et Maurice.* Tananarive, Imprimerie officielle, 1960; 1 fasc. 23,5 cm.

Extraits de la *Revue de métallurgie*, XLVIII, n° 11, 1951 : *Étude des désorientations internes au monocristal d'alliage aluminium-magnésium soumis à une déformation plastique*, par Jean Hérenguel et Pierre Lelong. LI, n° 7, 1954 : *Granulation de surface après déformation plastique. Relation avec les conditions d'écrouissage et de recuit*, par Jean Hérenguel et F. Santini. LIII, n° 10, 1956 : *Observations micrographiques sur le mécanisme d'attaque de l'aluminium par l'eau à haute température*, par Pierre Lelong et Jean Hérenguel. LVI, n° 4, 1959 : *Durcissement par chauffage sous hydrogène des alliages de magnésium contenant du zirconium*, par Jean Hérenguel et Jacques Boghen. LVI, n° 7, 1959 : *Corrosion par l'eau à haute température de monocristaux recuits en aluminium* A_9, par Pierre Lelong et Jean Hérenguel. Paris, 6 fasc. 27 cm.

Phénomènes d'écoulement superficiel au cours de l'oxydation à chaud. Le cas du zirconium et de ses alliages, par Donald Whitwham, Jacques Boghen et Jean Hérenguel, in *Revue de l'aluminium*, n° 244, 1957; 1 fasc. 27 cm.

A history of platinum, by Donald Mc Donald. London, Johnson Matthey, 1960; 1 vol. 26 cm.

Biogeografia delle isole Pelagie. Fauna : Invertebrati, par Edoardo Zavattari e Coll. Estratto dai *Rendiconti dell' Accademia nazionale dei XL*, serie IV, vol. XI. Roma, 1960; 1 fasc. 31, 5 cm.

Trilinear chart of nuclides, by William H. Sullivan. Washington, United states atomic energy commission, 1957; 1 fasc. 30,5 cm.

Extraits de *Phytopathologische Zeitschrift*, Band 37, Heft 2, 1959 : *Ueber die Schädigung der Wasserpermeabilität pflanzlicher Protoplasten durch einige Welketoxine*, von Ernst Gäumann et W. Abrist. Band 37, Heft 4, 1960 : *Ueber die* Puccinia poæ-aposeridis *n-sp.*, von Ernst Gäumann, J. Poelt. Band 38, Heft 1, 1960 : *Weitere Untersuchungen über die chemischen Abwehrreaktionen der Orchideen*, von Ernst Gäumann et H. R. Hohl. Band 38, Heft 3, 1960 : *Weitere Untersuchungen über die chemischen Abwehrreaktionen der Orchideen*, von Ernst Gäumann, J. Nüesch und R. H. Reinpau; 4 extraits 25 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 FÉVRIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le Président annonce le décès, survenu à Paris, le 27 janvier 1961, de M. **PAUL ANCEL**, Correspondant pour la Section de Zoologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **ROBERT COURRIER**.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'**ASSOCIATION INTERNATIONALE DE GÉODÉSIE** adresse à l'Académie la liste des cotes géopotentielles des sommets du Réseau européen unifié de nivellement.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **LOUIS DE BROGLIE** :

Initiation à la mécanique quantique, par MICHEL-YVES BERNARD.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° ANDRÉ TENOT. *Exercices numériques de mécanique des fluides et de thermodynamique en vue des applications industrielles.* Préface de M. ALBERT CAQUOT (Édition refondue).

2° *Théorie des nombres*, par ÉDOUARD LUCAS. Tome premier. *Le calcul des nombres entiers. Le calcul des nombres rationnels. La divisibilité arithmétique.* Nouveau tirage augmenté d'un *Avant-propos* de M. GEORGES BOULIGAND.

3° *La consistance des théories formelles et le fondement des mathématiques*, par MAURICE MEIGNE.

4° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Arkhiv. *Pis'ma A. O. Kovalevskogo k I. I. Metchnikovou* (1866-1900) (*Lettres de A. O. Kovalevski à I. I. Metchnikov*).

5° Agence internationale de l'énergie atomique. *Assistance technique. Programme de bourses et d'échanges en sciences nucléaires.*

6° Japan Society for the promotion of science, Tokyo. *Proceedings of the symposium on weightsaving of bridges and structures.* Compiled by Japan Society of civil engineers and Architectural Institute of Japan.

7° Accademia Nazionale dei XL. Edoardo Zavattari e Coll. *Biogeografia delle Isole Pelagie. Fauna : Vertebrati.*

8° Madjelis ilmu pengetahuan Indonesia (Council for sciences of Indonesia). *Bulletin,* 1 et 2.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par la mort de M. *Georges Darmois,* pour la première ligne, M. *André Lallemand* obtient 43 suffrages contre 5 à M. *Fernand Baldet.*

Pour la seconde ligne, M. *Fernand Baldet* obtient 51 suffrages; il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne............. M. **André Lallemand.**
En seconde ligne .... M. **Fernand Baldet.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la distribution du substituant sur les propriétés des polyundécanamides* N-*alcoylés*. Note (*) de

MM. **Georges Champetier** et **Bernard Chauvel**.

Préparation de copolyundécanamides alternés par polycondensation de dimères de l'acide amino-11 undécanoïque N-méthylé ou N-éthylé sur la fonction amide. Comparaison de leurs propriétés avec celles des copolyundécanamides préparés par copolycondensation directe de mélanges équimoléculaires de l'acide amino-11 undécanoïque et de son dérivé N-alcoylé.

La copolycondensation en quantités équimoléculaires de l'acide amino-11 undécanoïque et d'un acide N-alcoylamino-11 undécanoïque donne un copolymère dans lequel les radicaux alcoyle sont distribués plus ou moins au hasard sur les fonctions amide de la chaîne macromoléculaire. Nous avons voulu comparer les propriétés de ces produits à celles de copolyundécanamides N-alcoylés alternés, c'est-à-dire dont les fonctions amide de la chaîne sont régulièrement N-substituées une fois sur deux. A cette fin, nous avons préparé les copolyamides alternés en polycondensant des acides (N-amino-11 undécanoyl) (N-alcoyl) amino-11 undécanoïques $NH_2—(CH_2)_{10}—CO—N(R)—(CH_2)_{10}—CO_2H$, $R=CH_3$, C_2H_5.

1. Préparation des aminoacides dimères N-substitués sur la fonction amide. — *a. Méthode au chlorure d'acide.* — Nous avons fait réagir, au sein de l'éther anhydre à 0°, le chlorure de l'acide N-phtaloylamino-11 undécanoïque, préparé par action du chlorure de thionyle sur l'acide amino-11 undécanoïque N-phtaloylé, sur l'ester benzylique de l'acide N-éthylamino-11 undécanoïque ([1]).

Le groupe phtaloyle est ensuite éliminé par formation d'un complexe hydrazinique suivie d'une coupure acide, puis l'ester benzylique est transformé en acide par action du gaz bromhydrique à 60° dans l'acide acétique anhydre. Le dimère N-éthylé fond à 68° (bloc Maquenne).

Analyse : $C_{24}H_{48}O_3N_2$, calculé %, C 69,85; H 11,72; N 6,79; trouvé %, C 68,23; H 11,53; N 6,80.

Masse moléculaire par dosage potentiométrique des groupements terminaux acide et basique. Calculé : 412,6; trouvé : 412 par NaOH, 411 par HCl.

b. Méthode à l'anhydride mixte. — L'action du chloroformiate d'éthyle sur l'acide N-carbobenzoxyamino-11 undécanoïque, en présence de triéthylamine dans la diméthylformamide anhydre à —5°, donne un anhydride mixte que nous avons fait réagir sur l'ester benzylique de l'acide N-méthylamino-11 undécanoïque ([1]) en solution dans l'éther anhydre. Les groupements carbobenzoxy et benzyle sont éliminés simultanément par le gaz

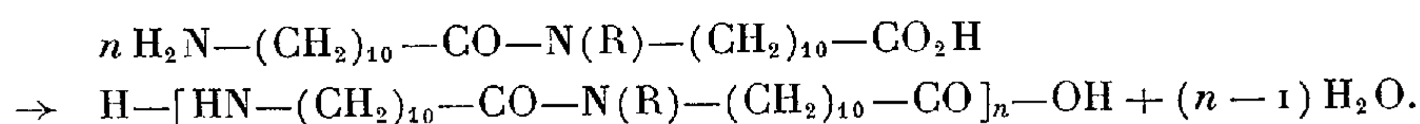
bromhydrique à 60° dans l'acide acétique anhydre. Le dimère N-méthylé fond à 112-113° (bloc Maquenne).

Analyse : $C_{23}H_{46}O_3N_2$, calculé %, C 69,30; H 11,63; N 7,03; trouvé %, C 69,45; H 11,50; N 7,45.

Masse moléculaire par dosage potentiométrique des groupements terminaux acide et basique. Calculé : 398,6; trouvé : 400 par NaOH, 400 par HCl.

L'étude potentiométrique des courbes de neutralisation des deux amino-acides dimères N-alcoylés en solution dans l'éthanol absolu, fait apparaître deux paliers situés à 70 et 215 mV correspondant respectivement aux tampons CO_2^-/CO_2H et NH_3^+/NH_2 et indiquant l'ionisation de ces dimères en solution. Le caractère ionique dans l'état solide est mis aussi en évidence par les spectres d'absorption infrarouges : bandes 2140 cm^{-1} de NH_3^+ et 1390 cm^{-1} de CO_2^-.

2. Polycondensations. — *a*. La polycondensation des dérivés N-alcoylés en copolyundécanamides N-alcoylés alternés a été effectuée par chauffage à 183° sous pression réduite, pendant 16 h.



$$n\,H_2N—(CH_2)_{10}—CO—N(R)—(CH_2)_{10}—CO_2H$$
$$\rightarrow H—[HN—(CH_2)_{10}—CO—N(R)—(CH_2)_{10}—CO]_n—OH + (n-1)\,H_2O.$$

A cette température, la réaction de transamidification pouvant détruire l'alternance de la substitution sur la fonction amide, doit être très réduite (²), d'autant plus que la substitution à l'azote diminue les possibilités de réarrangements amides tertiaires-amides secondaires ou amines primaires.

b. Les copolycondensations des mélanges équimoléculaires d'acide amino-11 undécanoïque et de son dérivé N-alcoylé ont été réalisées par chauffage à 210° sous courant d'azote. L'étude cinétique de la réaction fait apparaître un bon accord de la théorie et de l'expérience, quand l'ordre de la réaction en fonction du temps est supposé être 2 pour l'acide amino-11 undécanoïque et 3 pour ses dérivés N-méthylé et N-éthylé. Toutefois, dans le cas de la copolycondensation avec l'acide N-éthyl-amino-11 undécanoïque, la réaction a lieu en deux étapes; il se produit d'abord une polycondensation rapide correspondant à la disparition des extrémités amine primaire, puis une réaction plus lente correspondant à la disparition des extrémités amine secondaire catalysée par les groupements NH_3^+ restant (³).

3. Propriétés des copolyundécanamides N-alcoylés :

	$\bar{M}_n$.	[η].	F(°C).	Solubilité. Alcool froid.	Solubilité. Alcool chaud.	f_R (kg/mm²).	$\frac{\Delta l}{l}$ (%).
Copolyamide N-Me alt.......	7900	0,57	110	i.	s.	21	30
Copolyamide 50 % N-Me.....	7100	0,48	128	i.	s.	14	35
Copolyamide N-Et. alt.......	9500	0,66	46	ass. s.	s.	4	30
Copolyamide 50 % N-Et.....	9900	0,66	126	peu. s.	s.	20	105
Polyundécanamide..........	8300	0,50	186	i.	s.	50-70	10-12
Polyundécanamide N-Et......	7000	0,38	—30 —20	s.	s.	–	–

Les masses moléculaires $\overline{M}_n$ des polycondensats ont été déterminées par dosage conductimétrique des groupements terminaux dans le mélange phénol-alcool (75-25 %). Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ ont été mesurées à 25° dans le *m*-crésol au viscosimètre Beaumé. Les points de fusion (F) ont été déterminés par la méthode de disparition de la biréfringence cristalline au microscope polarisant sur des portions de fils étirés ($d < 0,1$ mm). Les essais mécaniques ont été effectués sur des fils obtenus par extrusion des polymères fondus sous pression d'azote, puis étirés à froid de 300 à 400 %, à l'aide de la micromachine de traction de Chevenard [4]. Nous

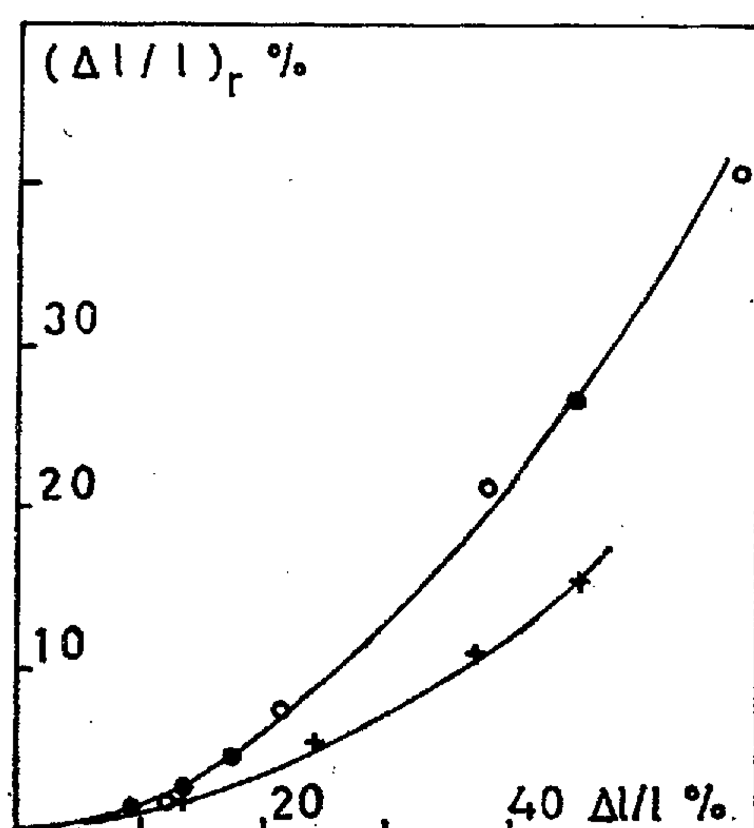


Fig. 1. — Allongement résiduel en fonction de l'allongement du fil.
○ Copolyundécanamide N-Me alterné.
● Copolyundécanamide 50 % N-Me.
+ Copolyundécanamide 50 % N-Et.

avons ainsi tracé les diagrammes force (f)-allongement (Δl) jusqu'à la charge de rupture f_R kg/mm², les diagrammes de grands cycles permettant d'établir la courbe donnant les allongements résiduels $(\Delta l/l)_r$ en fonction du taux d'allongements $\Delta l/l$ (*fig.* 1) et les diagrammes de petits cycles fixés conduisant à la courbe de l'accroissement relatif $\Delta f'/f'_0$ du module de Young f' en fonction de la charge f (*fig.* 2).

4. Discussion. — L'un de nous a établi dans une publication antérieure [5] que le point de fusion des polyamides est une fonction linéaire de l'intensité des interactions hydrogène par unité de longueur de la chaîne macromoléculaire. Les copolyundécanamides irrégulièrement N-substitués à 50 % et le copolyundécanamide alterné N-méthylé vérifient assez bien cette observation. Par contre, le copolyundécanamide alterné N-éthylé a un point de fusion bien inférieur à celui attendu.

a. Copolyamides N-*éthylés.* — Le bas point de fusion et le peu de résistance mécanique du copolymère alterné traduisent une faible intensité

des interactions hydrogène entre chaînes, ce qui se comprend par suite de l'encombrement des groupes éthyle régulièrement répartis qui écartent les chaînes polyamidiques et diminuent la cohésion moléculaire. Mais la forte résistance mécanique du copolymère irrégulier et son élasticité ne peuvent s'expliquer par une distribution au hasard des groupes substituants qui devrait avoir un effet contraire. Il est probable que ce copolymère se rapproche plus d'un copolymère séquencé que d'un copolymère purement statistique, ce qui est en accord avec l'allure de la polycondensation et l'aspect du cliché de diffraction de rayons X (cliché de fibre sur

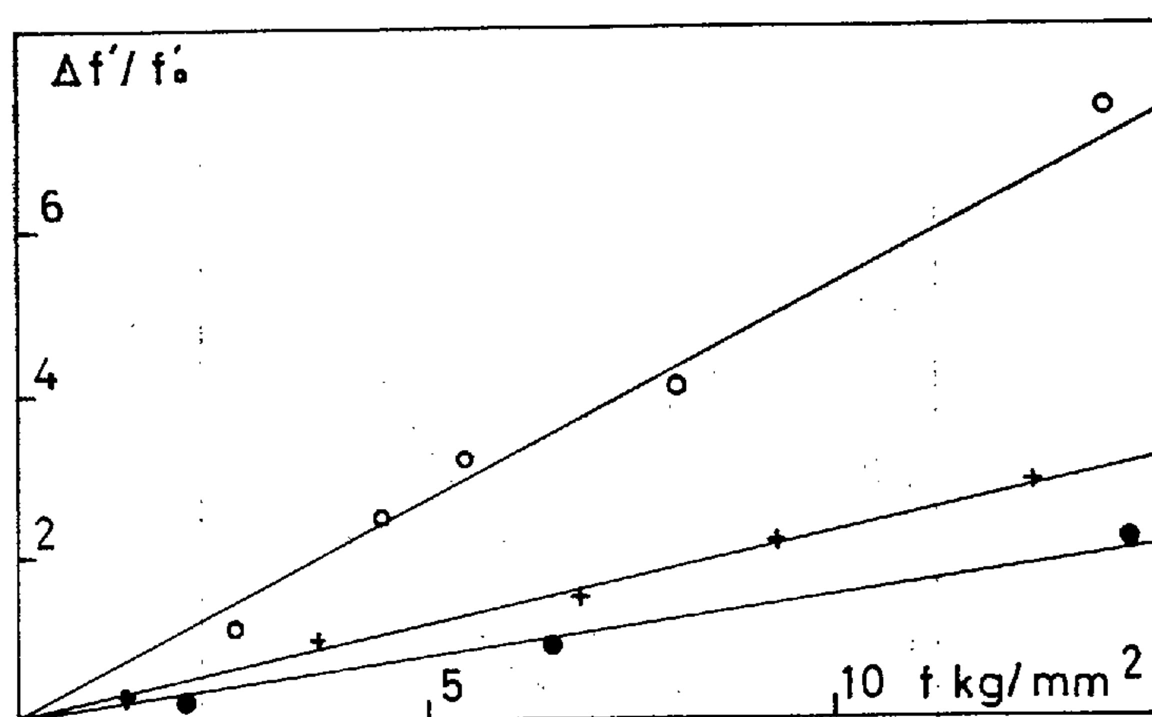


Fig. 2. — Accroissement du module de Young en fonction de la charge.
○ Copolyundécanamide 50 % N-Et.
+ Copolyundécanamide 50 % N-Me.
● Copolyundécanamide N-Me alterné.

fil étiré) qui présente un fort halo amorphe superposé aux taches cristallines de fibre, avec un écartement de chaîne identique à celui des chaînes du polyundécanamide non substitué (4,18 Å).

Dans la première phase réactionnelle de la copolycondensation, l'acide amino-11 undécanoïque dont la réactivité est dix fois plus grande que celle de son dérivé N-éthylé, réagit préférentiellement en donnant des séquences formées principalement, sinon exclusivement, de polyundécanamide responsables du cliché de rayons X cristallin, du point de fusion élevé et de la grande résistance mécanique. Dans la seconde phase, apparaissent des séquences fortement N-éthylées donnant le halo amorphe et la grande élasticité. La substitution à l'azote par les radicaux éthyle rend difficiles les réarrangements entre fonctions amides tels qu'ils se produisent dans les copolyamides non substitués à l'azote, car on n'observe pas de tels réarrangements même par chauffage prolongé de 30 h à 210°.

Ainsi le copolyundécanamide obtenu par copolycondensation équimoléculaire de l'acide amino-11 undécanoïque et de son dérivé N-éthylé se présente comme formé de séquences riches en motifs undécanamide donnant

des domaines cristallins et de séquences fortement N-substituées irrégulièrement, formant des domaines amorphes.

b. Copolyamides N-*méthylés.* — La réactivité de l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque n'étant que quatre fois plus faible que celle de l'acide amino-11 undécanoïque, la copolycondensation équimoléculaire de ces deux acides doit conduire à une répartition plus statistique des groupements méthyle sur les chaînes macromoléculaires que dans le cas des dérivés N-éthylés. Les propriétés assez voisines des deux copolymères N-méthylés statistiques et alternés peuvent s'expliquer par le faible encombrement du groupe méthyle ($\sim$ 2 Å). La charge de rupture plus élevée pour le copolyamide alterné s'accorde bien avec sa plus grande régularité structurale. Son cliché de diffraction de rayons X sur fil étiré est bien net, sans halo amorphe. Il est cependant possible que le copolymère statistique présente des séquences enrichies en motifs non substitués, ce qui expliquerait l'écartement de chaîne (4,19 Å) plus faible que dans le copolyamide alterné (4,25 Å) et le point de fusion légèrement plus élevé [6].

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) G. Champetier, M. Lavalou et J.-P. Pied, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 708.

(2) L. F. Beste et R. C. Houtz, *J. Polymer. Sc.*, 8, 1952, p. 395.

(3) B. Chauvel, *Symp. Int. Chim. Macromol.*, Wiesbaden, octobre 1959.

(4) P. Chevenard et G. Champetier, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1946, p. 464.

(5) G. Champetier et R. Aelion, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 683.

(6) La méthode employée donne le point de fusion correspondant aux domaines les plus cristallins (1).

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *A propos d'une conjecture de Cassels.*

Note (*) de M. **Georges Poitou**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les travaux de Tate sur les variétés abéliennes définies sur un corps p-adique permettent d'éclaircir certains points des recherches de Cassels sur les équations diophantiennes.

1. Soit A une variété abélienne définie sur un corps k de caractéristique o, B sa variété duale, A_m et B_m les noyaux de la multiplication par l'entier m sur A et B. Tate a défini [1] sur le groupe de Châtelet $H^1(k, A)$ et le groupe B_k des points de B rationnels sur k une forme bilinéaire à valeurs dans le groupe de Brauer $Br(k)$, et il a prouvé que cette forme est non dégénérée si k est un corps $\mathfrak{p}$-adique, ce qui implique dualité entre $H^1(k, A)_m$ et $B_k/m B_k$. Par ailleurs, lorsque $A = B$ est une courbe elliptique (m pouvant être plus généralement un multiplicateur complexe), Cassels a défini [2] une forme analogue sur un certain groupe S qui coïncide en fait [3] avec $H^1(k, A_m)$. Il utilisait pour cela l'hypothèse que les points de A_m sont rationnels sur k, et il conjecturait que cette hypothèse est superflue. En effet, sans cette hypothèse, un cup-produit peut être défini sur $H^1(k, A_m)$ et $H^1(k, B_m)$ au moyen de la forme de Weil [4] qui met en dualité A_m et B_m sur les racines de l'unité. La forme obtenue se réduit à celle de Cassels pour la multiplication ordinaire des courbes elliptiques, et, de plus, est compatible avec la construction de Tate.

2. Posons pour $a \in A_m$, $b \in B_m$, avec les notations de Lang [5],

$$(1) \qquad [b, a] = e_m(a, b) = {}^t D(m\mathfrak{b}, \mathfrak{a})\, D(m\mathfrak{a}, \mathfrak{b})^{-1},$$

D étant un diviseur de Poincaré convenable sur $A \times B$, et $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ des o-cycles de degré o sur A, B respectivement tels que $S(\mathfrak{a}) = a$, $S(\mathfrak{b}) = b$, S désignant la somme des points du cycle. Pour $\alpha \in H^1(k, A_m)$, $\beta \in H^1(k, B_m)$, désignons par $\beta \smile \alpha$ la classe dans $Br(k)$ du cocycle $(c_{\sigma,\tau})$ défini par $c_{\sigma,\tau} = [b_\sigma, a_\tau^\sigma]$ si (a_σ) et (b_σ) sont des cocycles représentant α et β. On peut aussi écrire

$$(2) \qquad \beta \smile \alpha = \mathcal{D}(m\mathfrak{a}, \smile \mathfrak{b})\, {}^t\mathcal{D}(m\mathfrak{b} \smile \mathfrak{a})$$

si $\mathfrak{a}$ (resp. $\mathfrak{b}$) est une cochaîne du groupe des o-cycles de degré o sur A (resp. B) telle que $S\mathfrak{a} = \alpha$ (resp. $S\mathfrak{b} = \beta$), la notation $\mathcal{D}(\smile)$ désignant le cup-produit déduit de la forme de Lang $D(\mathfrak{y}, \mathfrak{z})$, où $\mathfrak{y}$ et $\mathfrak{z}$ sont des o-cycles de degré o sur A et B, et $S(\mathfrak{y}) = o$.

Par ailleurs, la forme de Tate $T(\alpha, \nu)$ admet la définition suivante

(3) $$T(\alpha, \nu) = \varpi(\delta\mathfrak{a} \smile \nu),$$

où δ désigne le cobord, et ν un point de B_k représenté par le cycle $\mathfrak{v}$.

PROPOSITION 1. — *Si, dans la suite exacte* (1) *de la Note précédente* ([3]), *h désigne l'injection de B_k/mB_k dans $H^1(k, B_m)$ et g la surjection de $H^1(k, A_m)$ sur $H^1(k, A)_m$, on a*

(4) $$h(\nu) \smile \alpha = T(g(\alpha), \nu).$$

Cette compatibilité se déduit sans peine de (2), (3) et de la loi de réciprocité de Lang ([5]).

3. Si k est un corps $\mathfrak{p}$-adique, Tate a prouvé que la forme $T(\alpha, \nu)$ met en dualité $H^1(k, A)_m$ et B_k/mB_k. En notant M (resp. N) l'image de A_k/mA_k dans $H^1(k, A_m) = S$ [resp. de $B_k/m B_k$ dans $H^1(k, B_m)$], ce résultat avec la proposition 1 implique

PROPOSITION 2. — *Si k est un corps $\mathfrak{p}$-adique, les éléments α de S qui sont dans M sont caractérisés par l'identité $\beta \smile \alpha = 0$ pour tout $\beta \in N$.*

4. Supposons dans ce paragraphe que k est un corps de caractéristique 0 tel que $A_m \subset A_k$ et $B_m \subset B_k$. On peut donc représenter $\beta \in H^1(G, B_m)$ par une fonction $\theta : A_m \to \bar{k}^*$ induisant un homomorphisme dans $\bar{k}^*/k^*$, telle que $\theta(a)^{\sigma-1} = [b_\sigma, a]$; alors $\beta \smile \alpha$ peut aussi être représenté par le cocycle $c_{\sigma,\tau}$ défini par

(5) $$c'_{\sigma,\tau} = \theta(a_{\sigma\tau})\,\theta(a_{\sigma})^{-1}\,\theta(a_\tau)^{-1}.$$

Observons que $c'^{-1}_{\tau,\tau^{-1}\sigma}$ est le cocycle représentant chez Cassels [p. 192, formule (6)] la classe $h(\alpha, \beta)$ et que ce cocycle est cohomologue à $c'_{\sigma,\tau}$, donc :

PROPOSITION 3. — *La forme de Cassels $h(\alpha, \beta)$, définie sous l'hypothèse que les points de A_m et B_m sont rationnels sur k, coïncide sous cette hypothèse avec $\alpha \smile \beta$.*

COROLLAIRE. — *Les théorèmes II et III de Cassels valent sans cette hypothèse dans le cas de la multiplication par un entier d'une variété abélienne.*

5. Empruntons à la Note précédente ([3]) les suites exactes

$$A_n \frown A_k \to H^1(k, A_m) \to H^1(k, A_{nm}) \to H^1(k, A_n) \to H^2(k, A_m)$$
$$H^2(k, B_n) \leftarrow H^1(k, B_m) \leftarrow H^1(k, B_{mn}) \leftarrow H^1(k, B_n) \leftarrow B_m \frown B_k$$

Deux groupes d'une même colonne sont associés par un cup-produit à valeurs dans Br (k); on vérifie sans peine que ces produits sont compatibles avec les homomorphismes de ces suites.

Dans les applications arithmétiques, s'agissant des jacobiennes, nous pouvons supposer que $B = A$; désignons pour tout point a de A par $\bar{a}$ le point correspondant de B. Soit $\beta \in H^1(k, A_{m^2})$, d'image α dans $H^1(k, A_m)$.

Si Σ est l'homomorphisme défini dans la Note précédente ([3]), les remarques précédentes entraînent :

Proposition 4. — $\overline{\Sigma\beta} \smile \alpha = \bar{\beta} \smile \beta$.

Dans le cas où k est un corps de nombres et où α n'appartient pas nécessairement à l'image M de A_k/mA_k (de sorte que $\Sigma\beta$ n'est pas défini) mais où, pour tout complété $k_{\mathfrak{p}}$ de k, α s'applique canoniquement dans l'image $M_{\mathfrak{p}}$ de $A_{k_{\mathfrak{p}}}/mA_{k_{\mathfrak{p}}}$ dans $H^1(k_{\mathfrak{p}}, A_m)$, de sorte que $\Sigma_{\mathfrak{p}}\beta$ est défini, on voit ainsi de façon simple que $\overline{\Sigma_{\mathfrak{p}}\beta} \smile \alpha$ est (modulo les applications canoniques évidentes) indépendant de $\mathfrak{p}$.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) *Séminaire Bourbaki*, 156, décembre 1957.

(2) *J. Crelle*, 203, 1960, p. 174-208.

(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 648.

(4) *Variétés abéliennes et courbes algébriques*, 1948, chap. XI.

(5) *Abelian varieties*, 1959, chap. VI et VII.

(13, *place Philippe-le-Bon, Lille, Nord.*)

ARITHMÉTIQUE. — *Systèmes diophantiens linéaires en affinité à deux inconnues* (¹). Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Le nombre N_n de solutions d'un système diophantien, dont le domaine se déduit d'un polygone entier par une affinité entière de rapport n, est la somme d'une fonction linéaire et d'une fonction périodique. N_n a une fraction génératrice et vérifie une relation de récurrence.

Définition. — Une affinité (OX, OY, n) est *entière*, si son rapport n est entier et que son axe OX et sa direction OY portent deux côtés d'un parallélogramme de base du réseau.

Dénominateurs des points périphériques à abscisse entière d'un polygone entier P. — Soit AB un segment joignant deux points entiers consécutifs du contour de P et soient a, b ses composantes sur les axes OX, OY du réseau. Les points d'abscisse entière de AB ont pour différence d'ordonnée avec A, b/a, $2b/a$, ..., $[(a-1)\,b]/a$. Une fraction mb/a se simplifie si et seulement si m/a est réductible, car $(a, b) = 1$. Les points considérés ont donc pour dénominateurs ceux des fractions $1/a$, $2/a$, ..., $(a-1)/a$ après réduction.

Caractéristique d'un polygone entier dans une affinité entière. — Le côté qui porte AB sera caractérisé par a, que nous écrivons a_1. Les autres côtés de P seront caractérisés de même par des entiers $a_2, a_3, \ldots, a_m$. La caractéristique de P est le tableau $(a_1, a_2, \ldots, a_m)$.

Produit caractéristique $\pi(t)$ *d'un polygone entier dans une affinité entière.* — C'est le produit $(1-t^{a_1})(1-t^{a_2})\ldots(1-t^{a_m})$, *simplifié* de manière que $1-t$ n'y figure qu'au carré et tout autre facteur $1-\theta t$ qu'à la puissance 1.

Théorème 1. — *Soient* P *un polygone entier,* S *son aire réticulaire et* P_n *le polygone déduit de* P *par une affinité entière* (OX, OY, n). *Soit* α *le nombre de points périphériques de* P, *qui sont d'abscisse entière et ont pour dénominateur* a. *Le nombre de points entiers intérieurs à* P_n *est*

$$(1)\qquad i_n = \mathrm{S}n - \frac{1}{2}\sum \alpha\varepsilon_a + 1\,; \qquad j_n = i_n + p_n = \mathrm{S}n + \frac{1}{2}\sum \alpha\varepsilon_a + 1 \quad (^2),$$

où ε_a *est égal à* 1 *ou à* 0, *suivant que* a *divise* n *ou non. Si le polygone a un côté parallèle à* OY, *de longueur réticulaire* c, i_n *doit être diminué et* j_n *augmenté de* $[c(n-1)]/2$.

On sait que $i_n = \mathrm{S}_n - p_n/2 + 1$ ([5], th. 1). Or $p_n = \sum \alpha\,\varepsilon_a$, car un point de dénominateur a ne devient entier par l'affinité que si $n = \mathrm{K}a$.

THÉORÈME 2. — *Soit* $\pi(t)$ *le produit caractéristique de* P *dans l'affinité entière* (OX, OY, n) *et* L *sa largeur* (c'est-à-dire la longueur réticulaire de sa projection sur OX parallèlement à OY),

$$\frac{f(t)}{\pi(t)} = i_0 + i_1 t + \ldots + i_n t_n + \ldots, \qquad \frac{g(t)}{\pi(t)} = j_0 + j_1 t + \ldots + j_n t^n + \ldots,$$

où $f(t)$, $g(t)$ *sont des polynomes de degré moindre que* $\pi(t)$; *si* P *est convexe, on convient que* $i_0 = -L + 1$ *et* $j_0 = L + 1$ [3]. *Si* $\pi(t) = 1 + \alpha_1 t + \ldots + \alpha_s t^s$, i_n *et* j_n *vérifient donc une même relation de récurrence*

$$i_n + \alpha_1 i_{n-1} + \ldots + \alpha_s i_{n-s} = 0.$$

Énoncé arithmétique équivalent aux théorèmes 1 et 2 :

THÉORÈME 3. — *Soit un système diophantien strict ou large, dont le domaine se déduit par une affinité entière de rapport* n *d'un polygone entier* P *d'aire réticulaire* S, *de largeur* L *et de produit caractéristique* $\pi(t) = 1 + \alpha_1 t + \ldots + \alpha_s t^s$. *Soit* α *le nombre de points périphériques de* P *d'abscisse entière et de dénominateur* a. *Les nombres de solutions des systèmes strict et large sont*

$$(2) \qquad N_n = Sn - \frac{1}{2}\sum \alpha\varepsilon_a + 1, \qquad N'_n = Sn + \frac{1}{2}\sum \alpha\varepsilon_a + 1;$$

si P *a un côté, de longueur réticulaire* c, *dans la direction de l'affinité, il faut diminuer* N_n *et augmenter* N'_n *de* $[c(n-1)]/2$.

N_n *et* N'_n *vérifient*

$$\frac{f(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty N_n t^n, \qquad \frac{g(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty N'_n t^n$$

[*en convenant, si* P *est convexe, que* $N_0 = -L + 1$, $N'_0 = L + 1$], *où* $f(t)$ *et* $g(t)$ *sont des polynomes de degré moindre que* $\pi(t)$. *D'où une même relation de récurrence pour* N_n *et* N'_n :

$$N_n + \alpha_1 N_{n-1} + \ldots + \alpha_s N_{n-s} = 0.$$

Ex. 1 : Trouver le nombre de solutions entières du système

$$-3nX < 2Y < nX, \qquad nX - 14n < 4Y < -8nX + 40n.$$

P_1 est le quadrilatère entier (0, 0) (2, —3) (6, —2) (4, 2), dont S = 17. Points périphériques d'abscisse entière : 6 points entiers, 4 points (1/2)-entiers et 2 points (1/4)-entiers. Donc par la formule (2)

$$N_n = 17n - 2 - 2\varepsilon_2 - \varepsilon_4 \quad [4].$$

La caractéristique (1, 2, 2, 4) donne $\pi = (1-t)(1-t^4)$; d'où

$$N_n - N_{n-1} - N_{n-4} + N_{n-5} = 0.$$

Ex. 2 :

$$mX < 6Y < 6mX, \qquad 3Y + 2mX < 15nm.$$

$P_{1,1}$ est le triangle entier (0, 0) (6, 1) (3, 3), dont $S = 15/2$. $P_{m,n}$ se déduit de $P_{1,1}$ par l'affinité entière (OX, OY, m) (donc $S' = 15\,m/2$, $p' = 5 + \varepsilon_2 + 4\varepsilon_3 + 2\varepsilon_6$), suivie de l'homothétie entière (0, n). D'où

$$N = \frac{15\,m}{2}\,n^2 - \frac{5 + \varepsilon_2 + 4\,\varepsilon_3 + 2\,\varepsilon_6}{2}\,n + 1 \quad (^5),$$

où ε_k est égal à 1 ou à 0, suivant que m est multiple de k ou non.

Démonstration du théorème 8 [31] pour un triangle ABC (extension aisée à un simplexe) : *Si les dénominateurs a, b, c des sommets d'un triangle sont premiers entre eux dans leur ensemble, son plan est réticulaire.* — Soit $pX + qY + rZ = s$ l'équation du plan P. Puisque $(a, b, c) = 1$, on peut trouver des entiers α, β, γ tels que $\alpha\,a + \beta\,b + \gamma\,c = 1$. Le plan déduit de P par l'homothétie entière de rapport $\alpha\,a$ est réticulaire, car elle rend A entier. Il y a donc une infinité de triplets de points entiers M_1, M_2, M_3 tels que

$$pX_1 + qY_1 + rZ_1 = \alpha as, \qquad pX_2 + qY_2 + rZ_2 = \beta bs, \qquad pX_3 + qY_3 + rZ_3 = \gamma cs.$$

ou

$$p(X_1 + X_2 + X_3) + q(Y_1 + Y_2 + Y_3) + r(Z_1 + Z_2 + Z_3) = s(\alpha a + \beta b + \gamma c) = s$$

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) Suite des Notes [31], [5], *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 829; 241, 1955, p. 686.

(2) Rappelons qu'un point entier a pour dénominateur 1; donc $\varepsilon_1 \equiv 1$.

(3) i_0, j_0 sont les valeurs que donnent les formules (1) pour $n = 0$.

(4) Autres expressions :

$$N_n = 17n - \frac{13}{4} - (-1)^n - \frac{1}{2}\cos\frac{\pi}{2}n - \frac{1}{4}\cos\pi n = 17n - \frac{3(2, n) + (4, n)}{2}.$$

La fraction génératrice est

$$\frac{-5 + 20t + 15t^2 + 19t^3 + 19t^4}{(1-t)(1-t^4)} = \sum_0^\infty N_n t^n.$$

(a, b) désigne le plus grand commun diviseur de a et de b.

(5) Autre expression :

$$N = \frac{15mn^2}{2} - \frac{3 + (3, m) + (6, m)}{2}\,n + 1.$$

ALGÈBRE. — *Équivalences de fermeture simplifiables.* Note (*) de M. **Julien Querré**, présentée par M. René Garnier.

Dans une Note antérieure nous avons étudié quelques conditions de régularité des équivalences de fermeture par rapport aux opérations d'un groupoïde. Nous envisageons plus particulièrement ici les équivalences de fermeture simplifiables pour la résiduation à droite et à gauche et pour la multiplication. Les conditions obtenues permettent dans le cas d'un demi-groupe commutatif une caractérisation simple, des équivalences A-nomale, B-nomale et F-nomale [1].

On note G un demi-groupe quelconque, H_φ ou H_ψ, l'équivalence associée à la fermeture φ ou à l'antifermeture ψ. Naturellement, tous les théorèmes énoncés admettent des théorèmes « symétriques » par échange convenable de « à droite » et « à gauche ».

THÉORÈME 1. — *G étant un demi-groupe, résidutif à droite, l'équivalence de fermeture* H_φ *est simplifiable à gauche pour la multiplication, si et seulement si l'on a* $a \equiv \overline{xa} .\cdot x\ (H_\varphi)$ *quels que soient a et x appartenant à* G.

En effet, $xa \equiv xb\ (H_\varphi)$ entraîne $\overline{xa} = \overline{xb} = \overline{u}$ et d'après l'hypothèse on a $a \equiv \overline{u} .\cdot x\ (H_\varphi)$ et $b \equiv \overline{u} .\cdot x\ (H_\varphi)$, d'où $a \equiv b\ (H_\varphi)$.

Réciproquement $xa \leqq \overline{xa}$ implique

$$a \leqq xa .\cdot x \leqq \overline{xa} .\cdot x, \qquad \text{d'où} \qquad xa \leqq x(\overline{xa} .\cdot x) \leqq \overline{xa},$$

donc d'après la convexité des classes modulo H_φ $xa \equiv x(\overline{xa} .\cdot x)\ (H_\varphi)$ et comme H_φ est simplifiable, on a $a \equiv \overline{xa} .\cdot x\ (H_\varphi)$.

THÉORÈME 2. — *G étant un demi-groupe, résidutif à droite, la condition* $\overline{a} = \overline{xa} .\cdot x$, *quels que soient a et x appartenant à* G *est nécessaire et suffisante pour que l'équivalence de fermeture* H_φ *soit à la fois régulière et simplifiable pour la multiplication.*

Si H_φ est simplifiable à gauche pour la multiplication, d'après le théorème 1, cela implique $a \equiv \overline{xa} .\cdot x\ (H_\varphi)$. Si, de plus, H_φ est régulière à gauche pour la multiplication, $\overline{xa} .\cdot x$ est un élément fermé [(2), théorème 3], donc $\overline{a} = \overline{xa} .\cdot x$.

Réciproquement, $\overline{a} = \overline{xa} .\cdot x$ entraîne $x\overline{a} = x(\overline{xa} .\cdot x) \leqq \overline{xa}$, donc H_φ est régulière à gauche pour la multiplication [(2), théorème 2] et $\overline{xa} .\cdot x$ fermé dans l'application φ; enfin, $a \equiv \overline{xa} .\cdot x\ (H_\varphi)$ c'est-à-dire que l'équivalence (H_φ) est simplifiable à gauche pour la multiplication d'après le théorème 1.

COROLLAIRE 1. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que l'équivalence de fermeture* A_θ [(1) et (2)] *soit régulière pour la multiplication et simplifiable à gauche pour la multiplication est qu'on ait* $A_\theta = A_{\theta .\cdot x}$ *quel que soit x appartenant à* G.

Comme A_θ est régulière à droite pour la multiplication, il suffit d'appliquer le théorème 2, d'où immédiatement

$$\theta \cdot. (\theta .\cdot a) = [\theta \cdot. (\theta .\cdot xa)] .\cdot x = (\theta .\cdot x) \cdot. [\theta .\cdot x) .\cdot a].$$

Corollaire 2. — *Pour que dans un demi-groupe abélien résidutif* G, A_0 *soit l'équivalence* A-*nomale, il faut et il suffit qu'elle soit simplifiable pour la multiplication.*

Corollaire 3. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que l'équivalence de fermeture* F_θ[(1) et (2)] *soit régulière pour la multiplication et simplifiable à gauche pour la multiplication est qu'on ait* $F_0 = F_{0.x}$ *quel que soit* x *appartenant à* G.

Comme F_θ est régulière à droite pour la multiplication, il suffit d'appliquer le théorème 2, d'où

$$\theta a \mathbin{.\cdot} \theta = [\theta x a \mathbin{.\cdot} \theta] \mathbin{.\cdot} x = \theta x a \mathbin{.\cdot} \theta x.$$

Corollaire 4. — *Pour que dans un demi-groupe abélien résidutif* G, F_0 *soit l'équivalence* F-*nomale, il faut et il suffit qu'elle soit simplifiable pour la multiplication.*

Énonçons maintenant des théorèmes dont les démonstrations sont « duales » de celles des théorèmes précédents.

Théorème 3. — G *étant un demi-groupe résidutif à droite, pour que l'équivalence d'antifermeture* H_ψ *soit simplifiable à droite pour la résiduation à droite, il faut et il suffit qu'on ait* $a \equiv x\,\overline{(a \mathbin{.\cdot} x)}\,(H_\psi)$ *quels que soient* a *et* x *appartenant à* G.

Théorème 4. — G *étant un demi-groupe résidutif à droite, la condition* $\bar{a} = x\,\overline{(a \mathbin{.\cdot} x)}$, *quels que soient* a *et* x *appartenant à* G *est nécessaire et suffisante pour que l'équivalence d'antifermeture* H_ψ *soit à la fois régulière et simplifiable à droite pour la résiduation à droite.*

Corollaire 5. — Une condition nécessaire et suffisante pour que l'équivalence B_θ [(1) et (2)] soit régulière pour la résiduation et simplifiable à droite pour la résiduation à gauche est qu'on ait $B_0 = B_{x0}$ quel que soit x appartenant à G; en particulier :

Pour que dans un demi-groupe abélien résidutif G, B_0 *soit l'équivalence* B-*nomale, il faut et il suffit qu'elle soit simplifiable à droite pour la résiduation.*

Théorème 5. — G *étant un demi-groupe résidutif, pour que l'équivalence d'antifermeture* H_ψ *soit simplifiable à gauche, pour la résiduation à gauche, il faut et il suffit qu'on ait* $a \equiv x \mathbin{.\cdot} \overline{(x \mathbin{\cdot.} a)}\,(H_\psi)$ *quels que soient* a *et* x *appartenant à* G.

Pour nous permettre d'indiquer de nouveaux résultats, rappelons qu'une fermeture φ est dite plus fine qu'une fermeture φ' si $\varphi(a) \leqq \varphi'(a)$ pour tout a appartenant à G.

La fermeture φ est plus fine que la fermeture φ' si et seulement si $\varphi' = \varphi'\varphi$; ce qui entraîne $\varphi' = \varphi\varphi'$. *Si la fermeture* φ *est plus fine que la fermeture* φ', *l'équivalence* H_φ *est plus fine que* $H_{\varphi'}$ [puisque $a \equiv b\,(H_\varphi)$ entraîne $\varphi(a) = \varphi(b)$ soit $\varphi'[\varphi(a)] = \varphi'[\varphi(b)]$, d'où $\varphi'(a) = \varphi'(b)$].

THÉORÈME 6. — *Si l'équivalence de fermeture* H_φ *est simplifiable à gauche, pour la multiplication,* H_φ *est moins fine que toute équivalence* F_x.

Selon une formule classique de la résiduation $xa = x(xa \,.\!\cdot\, x)$ et *a fortiori* $xa \equiv x(xa \,.\!\cdot\, x)\ (H_\varphi)$. Si H_φ est simplifiable à gauche pour la multiplication on a $a \equiv xa \,.\!\cdot\, x\ (H_\varphi)$, d'où $\bar{a} = \overline{xa \,.\!\cdot\, x}$. En notant γ_x l'application de fermeture $a \to xa \,.\!\cdot\, x$ associée à F_x, il vient $\varphi = \varphi\gamma_x$, d'où $\gamma_x \leqq \varphi$ et d'après une remarque précédente $F_x \subseteq H_\varphi$.

On établit de la même manière les résultats suivants :

THÉORÈME 7. — *Si l'équivalence de fermeture* H_φ *est simplifiable à gauche pour la résiduation à droite,* H_φ *est moins fine que toute équivalence* A_x.

Si l'équivalence d'antifermeture H_ψ *est simplifiable à droite pour la résiduation à droite,* H_ψ *est moins fine que toute équivalence* B_x.

THÉORÈME 8. — *Une équivalence de fermeture* H_φ *régulière pour la multiplication à gauche est simplifiable à droite pour la résiduation à droite si et seulement si* $a \equiv x(a \,.\!\cdot\, x)\ (H_\varphi)$ *quels que soient a et x appartenant à* G.

$a \,.\!\cdot\, x \equiv b \,.\!\cdot\, x\ (H_\varphi)$ entraîne par multiplication à gauche

$$x(a \,.\!\cdot\, x) \equiv x(b \,.\!\cdot\, x) \quad (H_\varphi)$$

et sous l'hypothèse faite $a \equiv b\ (H_\varphi)$, donc H_φ simplifiable à droite pour la résiduation à droite.

Réciproquement si H_φ est simplifiable à droite pour la résiduation à droite, la relation classique $x(a \,.\!\cdot\, x) \,.\!\cdot\, x = a \,.\!\cdot\, x$ entraîne $x(a \,.\!\cdot\, x) \,.\!\cdot\, x \equiv a \,.\!\cdot\, x\,(H_\varphi)$, puis $x(a \,.\!\cdot\, x) \equiv a\ (H_\varphi)$.

COROLLAIRE 6. — *Un demi-groupe résidutif abélien* $\mathcal{A}$*-nomal est* $\mathcal{A}$*-nomalement fermé si et seulement si l'équivalence* $\mathcal{A}$*-nomale est simplifiable à droite pour la résiduation* [(1), théorème 22, p. 69].

(*) Séance du 4 janvier 1961.

(1) I. MOLINARO, *Thèse*, Paris, 1956.

(2) J. QUERRÉ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 49.

ALGÈBRE LINÉAIRE. — *Décomposition spectrale des endomorphismes réels.* Note de M. **Rudolphe Bkouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

Espaces vectoriels complexes; éléments réels; sous-espaces sur-réels. Formes hermitiennes réelles. Endomorphismes réels. Décomposition spectrale. Application aux endomorphismes réels hermitiens et unitaires.

A. Les notations sont celles d'une Note précédente [1].

Une structure d'espace vectoriel complexe est définie par une involution antilinéaire φ de E [2].

Un vecteur de E est dit réel si $\varphi(x) = x$; l'ensemble des vecteurs réels est un espace vectoriel sur K_0, noté E_φ.

Un sous-espace V de E est dit sur-réel s'il est engendré par des vecteurs réels, alors V et $\varphi(V)$ sont identiques et l'ensemble des vecteurs réels de V est un sous-espace V_φ de E_φ.

Soit h une forme hermitienne de E, h est réelle si φ est anti-unitaire, c'est-à-dire

$$\forall x, y \in E, \qquad h(\varphi x, \varphi y) = \overline{h(x, y)}, \tag{1}$$

h induit sur E_φ une forme bilinéaire symétrique, soit h_φ.

B. Soit f un endomorphisme de E, on définit l'endomorphisme conjugué

$$f^J = \varphi f \varphi, \tag{2}$$

f est réel si $f = f^J$; f induit alors un endomorphisme f_φ de E_φ.

On notera $f^\star$ [resp : f^+] l'adjoint de $f \in \mathcal{L}_K(E)$ [resp : $\mathcal{L}_{K_0}(E_\varphi)$], on montre que

$$\tilde{f} \equiv (f^J)^\star = (f^\star)^J \tag{3}$$

si f est réel, $f^\star$ est réel et

$$(f^\star)_\varphi = (f_\varphi)^+. \tag{4}$$

C. Dans la suite de cette Note, K est algébriquement clos.

Soit $f \in \mathcal{L}_K(E)$, on obtient à partir de la formule de Souriau [3] :

$$f = \sum_{\sigma \in S} (\sigma P_\sigma + H_\sigma), \qquad f^J = \sum_{\sigma \in S} (\bar{\sigma} P_\sigma^J + H_\sigma^J), \tag{5}$$

$$f^\star = \sum_{\sigma \in S} (\bar{\sigma} P_\sigma^\star + H_\sigma^\star) \qquad \tilde{f} = \sum_{\sigma \in S} (\sigma \tilde{P}_\sigma + \tilde{H}_\sigma), \tag{6}$$

ce qui définit la décomposition spectrale de f^J, $\tilde{f}$, $f^\star$ à partir de f; on a le théorème :

Théorème. — *Soit σ une valeur propre de f, alors σ est valeur propre de $\tilde{f}$, $\bar{\sigma}$ est valeur propre de f^J et $f^\star$. Les sous-espaces associés [resp : propres] correspondants ont même dimension.*

Si f est réel, on distingue deux cas :

a. $\sigma \in \mathrm{K}_0$: P_σ et H_σ sont réels, E_σ [resp : $\mathcal{E}_\sigma$] est sur-réel;

b. $\sigma \notin \mathrm{K}_0$: σ et $\bar\sigma$ sont valeurs propres et l'on a

$$\mathrm{P}_{\bar\sigma} = \mathrm{P}^{\mathrm{J}}_{\sigma}, \qquad \mathrm{H}_{\bar\sigma} = \mathrm{H}^{\mathrm{J}}_{\sigma}, \tag{7}$$

on définit alors le projecteur réel $\mathrm{P}_{(\sigma,\bar\sigma)}$ et le sous-espace associé sur-réel $\mathrm{E}_{(\sigma,\bar\sigma)}$,

$$\mathrm{P}_{(\sigma,\bar\sigma)} = \mathrm{P}_\sigma + \mathrm{P}_{\bar\sigma}, \qquad \mathrm{E}_{(\sigma,\bar\sigma)} = \mathrm{E}_\sigma \oplus \mathrm{E}_{\bar\sigma}. \tag{8}$$

D. f est réel hermitien (f_φ est symétrique).

Théorème [1]. — *Soit f un endomorphisme réel hermitien, σ une valeur propre de f.*

a. $\sigma \in \mathrm{K}_0$: E_σ *est sur-réel non isotrope,* $\mathcal{E}_\sigma$ *est sur-réel égal à* E *ou isotrope.*

b. $\sigma \in \mathrm{K}_0$: $\bar\sigma$ *est valeur propre, le projecteur réel* $\mathrm{P}_{(\sigma,\bar\sigma)}$ *est hermitien, et le sous-espace associé sur-réel* $\mathrm{E}_{(\sigma,\bar\sigma)}$ *est non isotrope.*

c. Deux sous-espaces associés sur-réels distincts sont orthogonaux.

Par restriction à E_φ, on obtient la décomposition spectrale d'un endomorphisme symétrique.

Si $\nu = 0$: f admet une base diagonale réelle orthogonale, et f_φ est diagonalisable.

Si $\nu = 1$: on distingue trois cas :

a. f admet deux valeurs propres n'appartenant pas à K_0, soient σ et $\bar\sigma$. Alors E_σ et $\mathrm{E}_{\bar\sigma}$ sont deux droites isotropes conjuguées, f est diagonalisable, f_φ est semi-simple;

b. f a toutes ses valeurs propres dans K_0, et il existe un vecteur propre du genre temps, alors f admet une base diagonale réelle orthogonale et f_φ est diagonalisable;

c. f a toutes ses valeurs propres dans K_0, et f n'est pas diagonalisable, la direction propre isotrope est réelle. Le sous-espace associé E_λ est sur-réel non isotrope, et le nilpotent H_λ est réel d'ordre $p = 2$ ou 3.

E. f est réel unitaire (f_φ est orthogonal).

Théorème [1]. — *Soit f un endomorphisme réel unitaire, σ une valeur propre de f.*

a. $\sigma\bar\sigma = 1$: *on distingue deux cas :*

$\sigma = \pm 1$: E_σ *est sur-réel non isotrope.* $\mathcal{E}_\sigma$ *est sur-réel égal à* E *ou isotrope;*

$\sigma \notin \mathrm{K}_0$: $\bar\sigma$ *est valeur propre, le projecteur réel* $\mathrm{P}_{(\sigma,\bar\sigma)}$ *est hermitien,* $\mathrm{E}_{(\sigma,\bar\sigma)}$ *est sur-réel non isotrope.*

b. $\sigma\bar\sigma \neq 1$: *on distingue deux cas :*

$\sigma \in \mathrm{K}^0$: $1/\sigma$ *est valeur propre, les sous-espaces associés* E_σ *et* $\mathrm{E}_{1/\sigma}$ *sont sur-réels totalement isotropes et leur somme directe est non isotrope;*

$\sigma \notin \mathrm{K}_0$: $\bar\sigma$, $1/\sigma$, $1/\bar\sigma$ *sont valeurs propres, les sous-espaces associés sur-réels* $\mathrm{E}_{(\sigma,\bar\sigma)}$ *et* $\mathrm{E}_{(1/\sigma,1/\bar\sigma)}$ *sont totalement isotropes et leur somme directe est non isotrope.*

c. Deux sous-espaces associés sur-réels distincts sont orthogonaux [*excepté le cas* $E_{(\sigma,\bar{\sigma})}$ *et* $E_{(1/\sigma, 1/\bar{\sigma})}$].

Par restriction à E_φ, on obtient la décomposition spectrale d'un endomorphisme orthogonal.

Si $\nu = 0$, f est diagonalisable, f_φ est semi-simple, les sous-espaces associés étant deux à deux orthogonaux.

Si $\nu = 1$, si un vecteur propre n'est pas du genre espace, la valeur propre correspondante est dans K_0 ; on distingue trois cas :

a. f admet deux valeurs propres de norme $\neq 1$, nécessairement dans K_0, soient σ et $1/\sigma$, alors E_σ et $E_{1/\sigma}$ sont deux droites isotropes sur-réelles, f est diagonalisable, f_φ est semi-simple.

b. f a toutes ses valeurs propres de norme 1 et il existe un vecteur propre du genre temps, la valeur propre correspondante est ± 1, f est diagonalisable, f_φ est semi-simple.

c. f a toutes ses valeurs propres de norme 1 et f n'est pas diagonalisable, la direction propre isotrope est réelle, la valeur propre correspondante λ est ± 1, le sous-espace associé E_λ est sur-réel non isotrope et le nilpotent H_λ est réel d'ordre $p = 2$ ou 3.

Les démonstrations seront publiées ultérieurement.

(1) R. BKOUCHE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 832. Dans A et B, on suppose seulement K_0 et K de caractéristique $\neq 2$.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, chap. V, Dunod, Paris, 1955.

(3) J. M. SOURIAU, *Le calcul linéaire*, chap. VI, Presses Universitaires de France, 1959.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes de Lorentz généralisés.* Note (*) de M. **Reiji Takahashi**, présentée par M. Joseph Pérès.

On détermine les fonctions sphériques et la mesure de Plancherel pour les fonctions invariantes dans les groupes de Lorentz généralisés (1), et construit les représentations unitaires irréductibles de classe 1.

On conserve les notations de notre Note précédente (2). Toutefois on écrira G au lieu de $G_+(n)$, s'il n'est pas nécessaire de noter la dimension n.

3. Cas du caractère trivial : $\chi(k) = 1$. — Dans ce cas, la fonction $F_f(t)$ est à valeurs complexes et l'on a

$$(1) \qquad F_f(t) = e^{\frac{(n-1)t}{2}} \int_N f(a_t x)\, dx$$

pour $f \in \mathbf{L}^0(1)$, puisque $\mathbf{L}^0(1)$ est l'algèbre des $f \in \mathbf{L}(G)$ telles que $f(kgk') = f(g)$, quels que soient k, $k' \in K$. On voit aisément que $F_f(-t) = F_f(t)$ et qu'on peut considérer $F_f(t)$ comme fonction de $\operatorname{ch} t$, soit $\Phi(\operatorname{ch} t)$. D'autre part, toute fonction $f \in \mathbf{L}^0(1)$ ne dépend que de $g_{00} = \operatorname{ch} t$, puisque tout élément $g \in G$ se met sous la forme $g = k a_t k'$, avec k, $k' \in K$, $t \geq 0$ (et d'ailleurs ceci de façon unique modulo le centralisateur M de A dans K, pour presque tout g), et par suite, on peut considérer f comme fonction de $\operatorname{ch} t$, soit $\varphi(\operatorname{ch} t)$. Dans ces notations, (1) s'écrit

$$(2) \qquad F_f(t) = \Phi(\operatorname{ch} t) = \int_{\mathbf{R}^{n-1}} \varphi\left(\operatorname{ch} t + \frac{1}{2}(\xi_2^2 + \ldots + \xi_n^2)\right) d\xi_2 \ldots d\xi_n.$$

Soit D la sous-algèbre de $\mathbf{L}^0(1)$ formée par les fonctions indéfiniment dérivables, et soit $D_+(\mathbf{R})$ l'algèbre des fonctions indéfiniment dérivables, à support compact et *paire* définies sur la droite réelle $\mathbf{R}$ (produit de composition dans $\mathbf{R}$).

Lemme 1. — *Si* $f \in D$, *on a la formule d'inversion suivante :*

$$(3) \qquad \varphi(\operatorname{ch} t) = \left(\frac{-1}{2\pi}\right)^{n-1} \int_{\mathbf{R}^{n-1}} \Phi^{(n-1)}\left(\operatorname{ch} t + \frac{1}{2}(\xi_2^2 + \ldots + \xi_n^2)\right) d\xi_2 \ldots d\xi_n,$$

et l'application $f \to F_f(t) = \Phi(\operatorname{ch} t)$ *définit un isomorphisme* (*algébrique et topologique*) (3) *de* D *sur* $D_+(\mathbf{R})$.

On appelle une distribution ζ sur G *sphérique* (de classe 1), si elle induit sur D un homomorphisme de D sur $\mathbf{C}$.

Proposition 3. — *Pour toute distribution sphérique* ζ, *il existe un nombre complexe* s *tel qu'on ait*

$$\zeta(f) = \int_G f(g)\, \zeta_s(g)\, dg,$$

où ζ_s *désigne la fonction* $\zeta_{s,1,1}$ (*introduite au* n° 2), *correspondant aux caractères triviaux* $1 \in \hat{K}$, $1 \in \hat{M}$ (4).

PROPOSITION 4. — *On a l'expression suivante, pour les fonctions sphériques :*

$$\zeta_s(a_t) = \frac{2^{\frac{n-2}{2}}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\operatorname{sh}^{\frac{n-2}{2}} t}\,\mathfrak{P}^{1-\frac{n}{2}}_{s-\frac{n}{2}}(\operatorname{ch} t),$$

où $\mathfrak{P}$ *désigne la fonction de Legendre de première espèce.*

THÉORÈME 1. — *L'espace* X_1, *au sens du n° 2, est formé par les* ζ_s *avec* $s = [(n-1)/2] + i\nu$, $\nu \geqq 0$, *et la mesure positive* m_1 *est de la forme suivante :*

$$dm_1(\zeta_s) = \omega_n(\nu)\,d\nu, \qquad \text{avec} \quad \omega_n(\nu) = \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2} + i\nu\right)\Gamma\left(\frac{n-1}{2} - i\nu\right)}{2^{n-1}\pi^{1+\frac{n}{2}}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}\,\nu \operatorname{sh} \pi\nu.$$

4. POSITIVITÉ DES FONCTIONS SPHÉRIQUES ET REPRÉSENTATIONS UNITAIRES IRRÉDUCTIBLES DE CLASSE I. — Une représentation unitaire irréductible de G est dite *de classe* 1 (par rapport au sous-groupe K), si elle contient au moins une fois [donc exactement une fois, à cause de la commutativité de l'algèbre $\mathbf{L}^0(1)$] la représentation triviale de K. Les représentations unitaires irréductibles de classe 1 peuvent être classées de la manière suivante :

(i) *Série principale de classe* 1. — Le groupe G opère sur $S^{n-1} \approx K/M$: $\mathbf{x} \to g.\mathbf{x} = \mathbf{x}'$, avec

$$x'_p = \frac{g_{p0} + g_{p1}x_1 + \ldots + g_{pn}x_n}{g_{00} + g_{01}x_1 + \ldots + g_{0n}x_n} \qquad (p = 1, 2, \ldots, n),$$

si $\mathbf{x} = (x_1, \ldots, x_n)$, $\mathbf{x}' = (x'_1, \ldots, x'_n)$. Posons

$$\alpha(g, \mathbf{x}) = g_{00} + g_{01}x_1 + \ldots + g_{0n}x_n.$$

Soit μ la mesure invariante (par les rotations) normée sur S^{n-1}, et considérons l'opérateur suivant dans l'espace hilbertien $\mathfrak{H} = \mathbf{L}^2(S^{n-1}, \mu)$

$$(4) \qquad (U^s_g\varphi)(\mathbf{x}) = \alpha(g^{-1}, \mathbf{x})^{-s}\varphi(g^{-1}.\mathbf{x}), \qquad \text{pour} \quad \varphi \in \mathfrak{H};$$

si $\operatorname{Re}(s) = (n-1)/2$, $g \to U^s_g$ définit une représentation unitaire irréductible de classe 1 du groupe $G_+(n)$, et l'on a

$$\zeta_s(g) = (U^s_g 1, 1),$$

où 1 désigne la fonction constante 1 sur S^{n-1}, et, pour φ, $\psi \in \mathfrak{H}$, (φ, ψ) désigne le produit scalaire dans $\mathfrak{H}$. Pour que U^s, $U^{s'}$ soient unitairement équivalentes, il faut et il suffit qu'on ait

$$s = s' \quad \text{ou} \quad \bar{s} = s'.$$

(ii) *Série complémentaire.* — Soit σ un nombre réel tel que

$$\frac{n-1}{2} < \sigma < n-1.$$

Alors la formule suivante :

$$\langle \varphi, \psi \rangle_\sigma = \frac{\sqrt{\pi}\,\Gamma(\sigma)}{2^{\sigma-1}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)\Gamma\left(\sigma - \frac{n-1}{2}\right)} \int_{S^{n-1}} \int_{S^{n-1}} \frac{\varphi(\mathbf{x})\,\overline{\psi(\mathbf{y})}}{(1-(\mathbf{x}, \mathbf{y}))^{n-1-\sigma}} d\mu(\mathbf{x})\, d\mu(\mathbf{y})$$

où $(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = x_1 y_1 + \ldots + x_n y_n$, pour $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in S^{n-1}$ définit un produit scalaire dans $\mathbf{L}(S^{n-1})$, et si l'on désigne $\mathfrak{H}^\sigma$ l'espace hilbertien des fonctions mesurables sur S^{n-1} telles que $\langle \varphi, \varphi \rangle_\sigma < +\infty$, les opérateurs U_g^σ [définis par la formule (4) pour $\varphi \in \mathfrak{H}^\sigma$] sont unitaires et $g \to U_g^\sigma$ est une représentation unitaire irréductible de classe 1 (non équivalente aux représentations de la série principale) et l'on a $\zeta_\sigma(g) = \langle U_\sigma^g 1, 1 \rangle_\sigma$. Si $(n-1)/2 < \sigma, \sigma' < n-1$, U^σ, $U^{\sigma'}$ sont équivalentes si et seulement si $\sigma = \sigma'$ ([5]).

THÉORÈME 2. — *Pour que la fonction sphérique $\zeta_s(g)$ soit de type positif, il faut et il suffit que*

$$s = \frac{n-1}{2} + i\nu \quad (\nu \text{ réel}) \qquad ou \qquad s = \sigma \text{ réel} \quad et \quad 0 \leq \sigma \leq 1.$$

COROLLAIRE. — *Toute représentation unitaire irréductible de classe* 1 *du groupe* $G_+(n)$ *est unitairement équivalente à une représentation des séries définies dans* (i) *et* (ii).

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) Les résultats sur les fonctions sphériques et la mesure de Plancherel ont fait l'objet d'une Communication au Congrès international d'Édimbourg en 1958. *Voir* aussi VILENKIN, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 118, 1958, p. 219-222.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 835.

(3) Topologie au sens de L. Schwartz.

(4) HARISH-CHANDRA, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 76, 1954, p. 234-253.

(5) Dans le cas du groupe de De Sitter, $n = 4$, les représentations U_s, $\text{Re}(s) = 3/2$ et U^σ, $3/2 < \sigma < 3$, sont les représentations ν_0, $|s-1|^2$ et ν_0, $1/4 - (\sigma - 3/2)^2$ dans la notation de J. DIXMIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4257.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les régions du plan où se situent les courbes intégrales de certaines équations différentielles.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Nous travaillons sur des équations du premier ordre, mais les considérations qui suivent peuvent s'étendre à des équations d'ordre plus élevé.

Soit donc une équation différentielle du premier ordre

$$f(x, y, y') = 0;$$

Supposons qu'on puisse l'écrire sous la forme du polynome de degré n en y'

(1) $$P(y') \equiv (y')^n + a_1(x, y)(y')^{n-1} + \ldots + a_{n-1}(x, y)y' + a_n(x, y) = 0.$$

En considérant la matrice carrée d'ordre n dont les valeurs caractéristiques sont les zéros du polynome $P(y')$, un théorème de M. Hadamard montre que (1) ne peut être satisfaite que si l'on a

(2) $$|y'| \leqq 1,$$

(3) $$|a_1(x, y) + y'| \leqq \sum_{k=2}^{n} |a_k(x, y)|,$$

autrement dit, si la fonction $y(x)$ est telle que

(2′) $$-1 \leqq y' \leqq 1,$$

(3′) $$-\sum_{k=2}^{n} |a_k(x, y)| \leqq a_1(x, y) + y' \leqq \sum_{k=2}^{n} |a_k(x, y)|.$$

Supposons que la solution cherchée satisfasse à la condition

$$y(0) = y_0.$$

alors, pour $x \geqq 0$, la relation (2′) donne

(4) $$-x + y_0 \leqq y \leqq +x + y_0.$$

Cette inégalité définit une région (D_1) où se situe la courbe intégrale cherchée de l'équation (1).

Quant à la relation (3′), elle permet, lorsque les coefficients $a_k(x, y)$ s'y prêtent, de définir un domaine (D_2) où se situe également la courbe intégrale de (1) qu'on envisage.

La réunion des domaines (D_1) et (D_2) définit la région du plan où se situe, pour $x \geqq 0$, la courbe intégrale de (1) satisfaisant à la condition

$$y(0) = y_0.$$

Pour $x \leqq 0$, la localisation se conduirait de façon analogue.

Précisons ces considérations sur un exemple.

Envisageons l'équation

$$(y')^n + \frac{xy'}{y^2} + \frac{x}{y^2} = 0 \tag{5}$$

et cherchons à déterminer les régions du plan où se situe la courbe intégrale satisfaisant à la condition

$$y(0) = +1.$$

Le domaine (D_1) est défini par les inégalités

$$-x + 1 \leqq y \leqq +x + 1, \qquad x \geqq 0. \tag{4'}$$

L'inéquation (3') s'écrit, d'autre part,

$$-\frac{2|x|}{y^2} \leqq y' \leqq \frac{2|x|}{y^2}. \tag{3''}$$

D'où, pour $x \geqq 0$, le domaine (D_2) :

$$(-3x^2 + 1)^{\frac{1}{3}} \leqq y \leqq (3x^2 + 1)^{\frac{1}{3}}. \tag{6}$$

La réunion de D_1 et de D_2 se détermine facilement.

Remarque. — La méthode précédente vaut aussi pour certaines équations différentielles du premier ordre qu'on peut considérer comme des polynomes en x ou en y.

(*) Séance du 6 février 1961.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Perfectionnement d'une méthode de lissage des courbes expérimentales.* Note (*) de Mme **Geneviève Coulmy**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans la méthode de lissage des courbes expérimentales que nous avons exposée précédemment ([1]), on procédait par libérations successives, suivant la méthode de relaxation, sur les différences d'ordre n calculées à partir des valeurs expérimentales $y_1, y_2, \ldots, y_N$ d'une fonction, correspondantes à des abscisses équidistantes ([2]) $x_1, x_2, \ldots, x_N$.

Lorsque l'ordre n est déterminé, la correction ε_i à apporter à chaque valeur expérimentale y_i pour obtenir la valeur Y_i, se compose d'apports successifs ω_i, résultant chacun d'une opération de libération et appelé, en conséquence, quantum de libération.

1. Principe du perfectionnement de la méthode. — Dans la méthode générale, une opération consiste à annuler au mieux, dans la suite des différences Δ^n, le terme Δ^n_k de plus grand module; le quantum de libération a pour valeur : $\omega_k = \Delta^n_k/a_k$, a_k correspondant au plus grand coefficient de libération relatif à l'ordre n; ces coefficients ont pour expression $a_p = (-1)^{p+1}\,C^n_p$ ([3]).

Dans la variante de la méthode, on se propose de calculer la correction en fonction de plusieurs Δ^n consécutifs, deux ou trois suivant la parité de n. Si, par exemple, on veut rendre équivalents Δ^n_i et Δ^n_{i+1} auxquels on fait correspondre les coefficients de libération a_i et a_{i+1} (lesquels sont toujours de signes opposés), on aura

$$\omega = \frac{\Delta^n_i - \Delta^n_{i+1}}{a_i - a_{i+1}}.$$

L'étude des cas usuels $n = 2$ et $n = 3$ va permettre de préciser la technique de cette méthode et en montrer les avantages suivant la parité de n.

Cas $n = 2$. — La suite des coefficients de libération : -1, $+2$, -1, présente un coefficient central fort qu'on fait correspondre au Δ^2_k de plus grand module. On effectue la correction de façon à rendre les résidus sur $\Delta^2_{k-1}, \Delta^2_k, \Delta^2_{k+1}$ en progression arithmétique, au lieu de chercher un résidu nul sur Δ^2_k; ce qui conduit à prendre

$$\omega_k = \frac{1}{6}(2\,\Delta^2_k - \Delta^2_{k-1} - \Delta^2_{k+1}) = \frac{1}{3}\left[\Delta^2_k - \frac{1}{2}(\Delta^2_{k-1} + \Delta^2_{k+1})\right] \quad \text{au lieu de} \quad \frac{1}{2}\Delta^2_k.$$

Exemple. — Soient, dans la suite des Δ^2_i, les trois valeurs consécutives : $+4$, -12, $+2$. On a

$$\omega_k = \frac{1}{6}(-24 - 4 - 2) = -5. \quad \text{au lieu de} \quad \frac{1}{2}(-12) = -6$$

et les résidus sur les Δ^2_{i1} deviennent :

$$\left.\begin{array}{r} 4-5=-1 \\ -12+10=-2 \\ 2-5=-3 \end{array}\right\} \quad \text{au lieu de} \quad \left\{\begin{array}{r} 4-6=-2 \\ -12+12=0 \\ 2-6=-4 \end{array}\right.$$

Généralisation à n quelconque pair : le plus grand coefficient de libération, correspondant à $p = n/2$ est $a_k = (-1)^{(n/2)+1} n! [(n/2)!]^{-2}$ et les deux coefficients adjacents sont

$$a_{k-1} = a_{k+1} = (-1)^{\frac{n}{2}} n! \left[\left(\frac{n}{2}-1\right)! \left(\frac{n}{2}+1\right)!\right]^{-1}.$$

Rendre les résidus, sur les trois Δ^n consécutifs correspondants, en progression arithmétique conduit à

$$\omega_k = \frac{2\Delta^n_k - (\Delta^n_{k-1} + \Delta^n_{k+1})}{2(a_k - a_{k+1})}.$$

Cas $n = 3$. — Dans la suite des coefficients de libération : -1, $+3$, -3, $+1$, se trouvent deux termes centraux forts de même module. On les fait correspondre au plus grand Δ^3 et à celui des deux termes adjacents qui présente avec lui le plus grand écart algébrique : soient Δ^3_k et Δ^3_{k+1}, ces deux valeurs. On effectue la correction de façon à rendre égaux les deux résidus sur Δ^3_k et Δ^3_{k+1}, en prenant la valeur

$$\omega_k = \frac{1}{6}(\Delta^3_k - \Delta^3_{k+1}) \qquad \text{au lieu de} \quad \frac{1}{3}\Delta^3_k.$$

Exemple. — Soient, dans la suite des Δ^3_i, les quatre valeurs consécutives : $+8$, -45, $+63$, -3. On a

$$\omega_k = \frac{1}{6}(-45-63) = -18 \qquad \text{au lieu de} \quad \frac{1}{3}(-63) = -21$$

et les résidus sur les Δ^3_i deviennent

$$\left.\begin{array}{r} 8-18=-10 \\ -45+54=+9 \\ 63-54=+9 \\ -3+18=+15 \end{array}\right\} \quad \text{au lieu de} \quad \left\{\begin{array}{r} 8-21=-13 \\ -45+63=+18 \\ 63-63=0 \\ -3+21=+18 \end{array}\right.$$

Généralisation à n quelconque impair : les deux plus grands coefficients de libération correspondent à $k = p_1 = (n-1)/2$ et $k+1 = p_2 = (n+1)/2$, soient

$$a_k = (-1)^{\frac{n+1}{2}} C^n_{p_1}; \qquad a_{k+1} = (-1)^{\frac{n-1}{2}} C^n_{p_2} = -a_k$$

car

$$C^n_{p_1} = C^n_{p_2} = n! \left[\left(\frac{n-1}{2}\right)! \left(\frac{n+1}{2}\right)!\right]^{-1}.$$

Rendre égaux les résidus sur les deux Δ^n consécutifs correspondants conduit à :

$$\omega_k = \frac{\Delta_k^n - \Delta_{k+1}^n}{2\, a_k}.$$

2. Avantages de cette variante. — Ainsi que l'ont mis en évidence les divers exemples traités (4), le perfectionnement apporté à la méthode générale se traduit par :

— la levée d'ambiguïté, dans le cas de n impair, sur l'attribution de l'un ou l'autre des deux coefficients centraux de libération au plus grand Δ^n;

— une convergence beaucoup plus rapide, une seule opération de libération réduisant plusieurs Δ^n au lieu d'un seul (5);

— une simplification dans l'application de la méthode, les calculs pouvant porter sur un ordre moins élevé d'une unité au moins, puisque chercher $\Delta^n = \text{Cte}$ équivaut à $\Delta^{n+1} = 0$.

En résumé, ces avantages augmentent encore la rapidité de calcul et la souplesse d'interprétation de la méthode générale et en facilitent, de façon appréciable, la mécanisation.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1799.

(2) Lorsque les abscisses ne sont pas équidistantes, on a montré qu'une interpolation linéaire introduisait, de façon satisfaisante, l'emploi de notre méthode de lissage.

(3) On trouvera un exposé complet de la méthode dans un Ouvrage à paraître prochainement : *Exploitation des relevés expérimentaux* (Gauthier-Villars).

(4) On a repris, à cet effet, quelques exemples déjà traités par la méthode générale et publiés dans l'Ouvrage précité; on a aussi appliqué cette variante avec succès à des courbes réponses à des appels publicitaires.

(5) La méthode exposée ici est totalement différente de la « libération groupée » dans laquelle interviennent plusieurs libérations simultanées, d'un emploi assez peu aisé.

AÉRODYNAMIQUE. — *Transformation des équations de la couche limite laminaire à propriétés physiques variables avec des distributions de pression et de température pariétale quelconques.* Note (*) de M. **Bernard Le Fur**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une nouvelle transformation de variables permet de ramener les équations de la couche limite laminaire dans un gaz aux équations d'une couche limite à viscosité et à masse volumique constantes, lorsque les distributions de pression et de température pariétale sont quelconques.

1. Nous nous plaçons dans le cas d'un gaz parfait dont la chaleur spécifique à pression constante C_p est variable et dont la viscosité μ est une fonction non imposée *a priori* de la température absolue θ. Le nombre de Prandtl $\mathfrak{P}$ sera supposé constant, mais pas forcément égal à 1.

On peut montrer que, quelles que soient les distributions de vitesse extérieure $u_e(x)$ et de température pariétale $\theta_p(x)$, les équations de la couche limite laminaire peuvent se ramener aux équations correspondantes dans une couche limite fictive, où la masse volumique et la viscosité sont égales aux valeurs ρ_t et μ_t que ces grandeurs prennent au point d'arrêt, et où le nombre de Prandtl est le même. Pour cela, il faut adopter deux hypothèses simplificatrices.

a. On remplacera le produit $\mu\rho$ par la valeur $\mu_m\rho_m$ qu'il prend pour la même pression et pour la valeur moyenne h_m de l'enthalpie h par rapport à la vitesse longitudinale u, l'abscisse curviligne x étant laissée constante:

$$h_m(x)=\int_0^1 h\,d\left(\frac{u}{u_e}\right)=\frac{1}{u_e}\int_0^{\infty} h(x,y)\frac{\partial u}{\partial y}\,dy. \tag{1}$$

Cette hypothèse est la généralisation de l'enthalpie de référence de Monaghan [1], introduite dans le cas de la plaque à température uniforme.

b. On négligera, *dans les équations transformées* de l'impulsion et de l'énergie, les termes dépendant du gradient de pression.

Les équations de transformation seront :

$$\left\{\begin{aligned} x^* &= \int_0^x \frac{\mu_m\rho_m}{\mu_t\rho_t}\,\varepsilon(x)\,dx,\\ y^* &= \varepsilon(x)\int_0^y \frac{\rho}{\rho_t}\,dy,\\ u^* &= \frac{u}{\varepsilon(x)}, \end{aligned}\right. \tag{2}$$

où les grandeurs avec astérique sont celles de la couche limite fictive.

La fonction $\varepsilon(x)$ est choisie de telle façon que le terme qui dépend du gradient de pression dans l'équation transformée de l'impulsion s'annule à la paroi, soit

$$\varepsilon(x) = \text{Cte} \exp\left[-\int_{x_0}^{x} \frac{\theta_p - \theta_e}{\theta_e} \frac{du_e}{u_e}\right]. \tag{3}$$

La constante et l'abscisse x_0 sont arbitraires et indépendantes; x_0 peut être pris égal à zéro, sauf si la vitesse u_e s'annule à l'origine des x.

2. Lorsque la paroi est thermiquement isolée, on peut calculer le facteur enthalpique pariétal de frottement :

$$r_h = \frac{h_f - h_e}{h_t - h_e}. \tag{4}$$

En utilisant la méthode approchée de la référence [2], on voit que r_h est, en première approximation, indépendant du gradient de pression et du nombre de Mach.

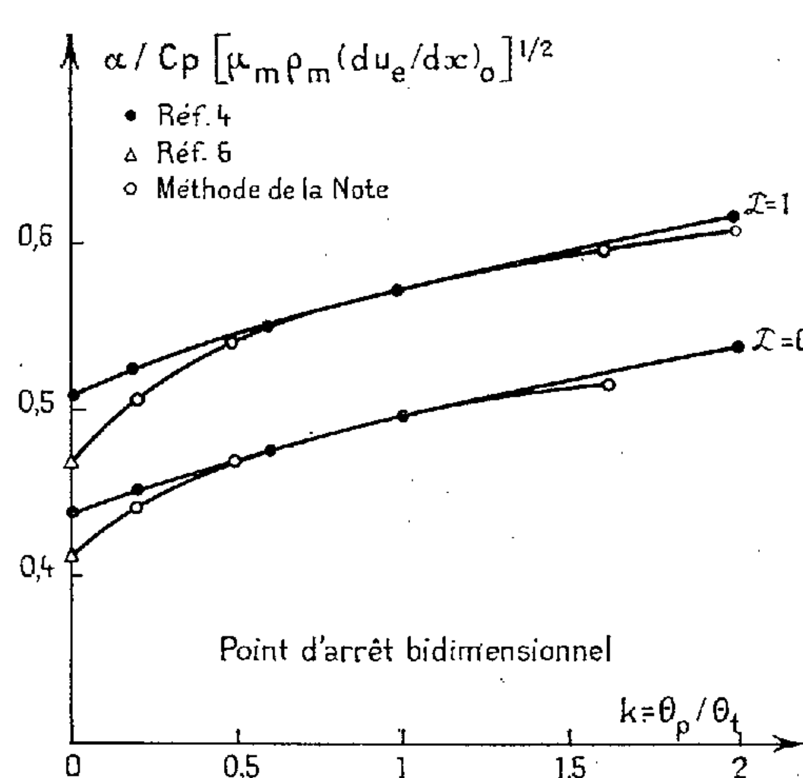


Fig. 1.

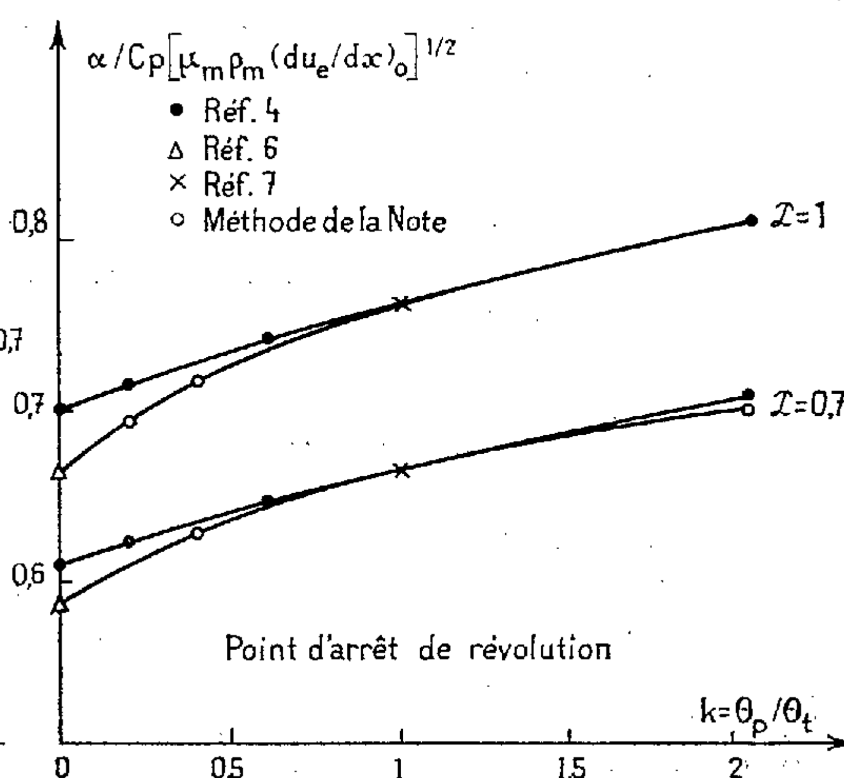


Fig. 2.

Fig. 1. — Point d'arrêt bidimensionnel.
Fig. 2. — Point d'arrêt de révolution.

Si C_p est constant, le facteur thermique pariétal r sera constant et l'on aura, en choisissant convenablement les constantes de la formule (3) :

$$\varepsilon(x) = \left(\frac{\theta_e}{\theta_t}\right)^{\frac{r}{2}}. \tag{5}$$

Les formules (2) se ramènent alors à la transformation introduite dans une Note précédente [3], mais sans faire intervenir une loi hypothétique de température.

3. Lorsque la température pariétale θ_p est uniforme, on aura

$$\varepsilon(x) = \left(\frac{u_e}{u_r}\right)^{1-k}\left(\frac{\theta_e}{\theta_t}\right)^{\frac{k}{2}}, \tag{6}$$

où $k = \theta_p/\theta_t$ et où u_r est une vitesse de référence.

Comme exemple, nous avons calculé les valeurs du coefficient de convection local α à un point d'arrêt bidimensionnel et à un point d'arrêt de révolution en fonction de k et pour deux nombres de Prandtl $\mathfrak{T} = 0{,}7$ et 1. Nous avons comparé sur les figures 1 et 2 les valeurs de $\alpha/C_p[\mu_m \rho_m (du_e/dx)_0]^{1/2}$ ainsi obtenues [où $(du_e/dx)_0$ est le gradient de vitesse extérieure au point d'arrêt] avec celles de Reshotko et Cohen ([4]), obtenues en n'utilisant que l'hypothèse a et en supposant C_p constant.

La température de référence θ_m est donnée par la formule suivante :

$$\theta_m = \theta_t + a(\beta, k; \mathfrak{T})(\theta_p - \theta_t), \tag{7}$$

$\beta = 1$ dans le cas bidimensionnel et $1/2$ dans le cas de révolution.

Nous avons porté sur le tableau suivant quelques valeurs de a en fonction de k, pour $\beta = 1/2$ et $\mathfrak{T} = 1$, obtenues avec les profils de la référence ([5]) et les profils approchés déterminés à l'aide de la transformation (2) et de la formule (6).

k	0.	0,2.	0,6.	2.
Profils de la référence ([5])	0,539	0,554	0,584	0,667
Profils approchés	0,500	–	–	0,661

(*) Séance du 30 janvier 1961.

([1]) R. J. MONAGHAN, *Inst. Aero. Sc.*, Preprint n° 557, New-York, 1955.
([2]) B. LE FUR, *Int. J. Heat and Mass Trans.*, 1, 1960, p. 68-80.
([3]) B. LE FUR, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 546.
([4]) E. RESHOTKO et C. B. COHEN, *N. A. C. A.*, Techn. Note 3513, 1955.
([5]) C. B. COHEN et E. RESHOTKO, *N. A. C. A.*, Rep. 1293, 1956.
([6]) L. LEES, *Jet Propulsion*, 26, 1956, p. 259-269.
([7]) E. BRUN et M. VASSEUR, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 861.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur le principe de Fermat en théorie pentadimensionnelle.* Note (*) de Mlle **Sylvie Lederer**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. M. Pham Mau Quan [1] a montré que, dans un milieu isotrope homogène, d'indice n, les rayons électromagnétiques sont les géodésiques de longueur nulle de la variété riemannienne $\overline{V}_4$, munie de la métrique

$$d\bar{s}^2 = \left\{ g_{\mu\nu} - \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) u_\mu u_\nu \right\} dx^\mu dx^\nu \qquad (\mu, \nu = 1, 2, 3, 4 \text{ et } x^4 = ct),$$

$g_{\mu\nu}$ étant le tenseur métrique de V_4, et u_μ les composantes covariantes du vecteur vitesse unitaire d'univers.

Soit V_5 l'espace à cinq dimensions de métrique

$$dS^2 = \gamma_{MN}\, dx^M dx^N \qquad (M, N = 1, 2, 3, 4, 5)$$

dans un système de coordonnées adaptées. L'espace-temps V_4 est identifié à la variété quotient de V_5 par son groupe d'isométries, et sa métrique s'écrit

$$(1) \qquad ds^2 = g_{\mu\nu}\, dx^\mu dx^\nu, \qquad \text{avec } g_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} - \frac{\gamma_{5\mu}\gamma_{5\nu}}{\gamma_{55}}.$$

On considère une variété riemannienne $\overline{V}_5$ définie par la variété qui porte V_5, et munie de la métrique

$$(2) \qquad d\overline{S}^2 = \overline{\gamma}_{MN}\, dx^M dx^N \qquad \text{où } \overline{\gamma}_{MN} = \gamma_{MN} - \pi v_M v_N;$$

π dépend de l'indice n, et l'on suppose $\pi > 0$, $\partial_5 \pi = 0$; v_M représente les composantes covariantes d'un vecteur de V_5, définies par

$$v_M = \gamma_{MN} v^N, \qquad v^N = \frac{dx^N}{d\lambda},$$

avec l'un des choix suivants :

$$(a) \qquad d\lambda^2 = dS^2, \qquad v^M v_M = 1;$$

$$(b) \qquad d\lambda^2 = -dS^2, \qquad v^M v_M = -1;$$

$$(c) \qquad d\lambda^2 = ds^2 \ [2], \qquad v^M v_M = 1 + \frac{v_5^2}{\gamma_{55}}.$$

On a dans chaque cas respectivement, le long d'une trajectoire de $\vec{v}$:

$$(3\,a) \qquad v^\mu = \sqrt{1 - \frac{v_5^2}{\gamma_{55}}}\, u^\mu, \qquad v_\mu = \sqrt{1 - \frac{v_5^2}{\gamma_{55}}}\, u_\mu + \frac{\gamma_{\mu 5}}{\gamma_{55}} v_5;$$

$$(3\,b) \qquad v^\mu = \sqrt{-1 - \frac{v_5^2}{\gamma_{55}}}\, u^\mu, \qquad v_\mu = \sqrt{-1 - \frac{v_5^2}{\gamma_{55}}}\, u_\mu + \frac{\gamma_{\mu 5}}{\gamma_{55}} v_5;$$

$$(3\,c) \qquad v^\mu = u^\mu, \qquad v_\mu = u_\mu + \frac{\gamma_{\mu 5}}{\gamma_{55}} v_5.$$

2. On constate qu'avec les hypothèses faites, $\overline{V}_5$ admet un groupe à un paramètre d'isométries globales, ne laissant invariant aucun de ses points, induit par celui de V_5. Les (x^M) forment un système adapté, et l'espace-quotient $\overline{V}_4$ a pour métrique $d\bar{s}^2 = \bar{g}_{\mu\nu}\, dx^\mu\, dx^\nu$, où

$$\bar{g}_{\mu\nu} = \bar{\gamma}_{\mu\nu} - \frac{\bar{\gamma}_{5\mu}\bar{\gamma}_{5\nu}}{\bar{\gamma}_{55}}. \tag{4}$$

Si l'on porte dans (4) la relation (2), puis successivement l'une des relations (3 *a*), (3 *b*), (3 *c*), et enfin (1), on obtient

$$\bar{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} - \omega\, u_\mu u_\nu.$$

Pour pouvoir identifier $\overline{V}_4$ avec la variété de même nom introduite par M. Pham Mau Quan, il est nécessaire que $\omega = 1 - (1/n^2)$.

On obtient, d'après le cas :

$$(a)\qquad \pi = \frac{1 - \frac{1}{n^2}}{1 - \frac{1}{n^2}\frac{\rho_5^2}{\gamma_{55}}},$$

$$(b)\qquad \pi = \frac{1 - \frac{1}{n^2}}{-1 - \frac{1}{n^2}\frac{\rho_5^2}{\gamma_{55}}},$$

$$(c)\qquad \pi = \frac{1 - \frac{1}{n^2}}{1 + \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\frac{\rho_5^2}{\gamma_{55}}}.$$

3. On suppose qu'une particule, de charge e et masse m, décrit dans $\overline{V}_5$ des géodésiques de la métrique associée, rendant $d\overline{S}^2$, soit positif, soit négatif, donc dans V_5 des extrémales rendant dS^2, soit positif, soit négatif, de l'intégrale $\int \mathcal{L}\, du$ où

$$\mathcal{L}^2 = (\gamma_{MN} - \pi\rho_M\rho_N)\,\dot{x}^M\dot{x}^N \qquad \left(\dot{x}^M = \frac{dx^M}{du};\ u,\ \text{paramètre arbitraire}\right).$$

Le procédé de passage de $\overline{V}_5$ à $\overline{V}_4$ indique que les géodésiques de $\overline{V}_5$ se projettent sur $\overline{V}_4$ suivant les extrémales de l'intégrale

$$\int L\, du, \qquad \text{avec}\quad L = \mathcal{L} - H\dot{x}^5 \qquad \text{et} \qquad \bar{\gamma}_{5M}\dot{x}^M = H\mathcal{L};$$

H est l'intégrale première des géodésiques, telle que :

$$(a)\qquad H^2 = \rho_5^2(1 - \pi),$$

$$(b)\qquad H^2 = -\rho_5^2(1 + \pi),$$

$$(c)\qquad H^2 = \rho_5^2\,\frac{1 - \pi\left(1 + \frac{\rho_5^2}{\gamma_{55}}\right)}{1 + \frac{\rho_5^2}{\gamma_{55}}}.$$

Pour les géodésiques orientées $d\bar{s}^2 > 0$, on a $d\bar{s}^2 > 0$; pour les géodésiques rendant $d\bar{S}^2 < 0$, H est imaginaire pur, et si $1 - (H^2/\bar{\gamma}_{55}) < 0$, on a $d\bar{s}^2 > 0$; on obtient

$$L = \sqrt{1 - \frac{H^2}{\bar{\gamma}_{55}}} \sqrt{\bar{g}_{\mu\nu} \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu} + H \frac{\bar{\gamma}_{5\mu}}{\bar{\gamma}_{55}} \dot{x}^\mu.$$

La constante H s'annule si $e/m = 0$, et si l'on part des géodésiques de longueur nulle de $\bar{V}_5$, on obtient dans $\bar{V}_4$ des géodésiques de longueur nulle. Si l'on admet qu'on fait tendre la charge vers zéro plus vite que la masse, on peut supposer $H = 0$ pour le photon : on retrouve donc dans les trois cas, pour le photon, les résultats de M. Pham Mau Quan.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) PHAM MAU QUAN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 465 et 875.

(2) (*c*) correspond au choix proposé par H. LEUTWYLER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2292.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Application de la méthode des processus quasi réels à la production de paires interne.* Note de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Francis Perrin.

On traite par la méthode des processus quasi réels le phénomène de création de paires interne, notamment dans la désintégration du méson π^0 et dans la capture du méson π^- dans l'hydrogène.

La production de paires interne (émission par un système excité d'une paire d'électrons au lieu d'un photon) a été étudiée depuis longtemps par différents auteurs [1]. Lorsque le bilan d'énergie est élevé, ce phénomène peut être traité de façon particulièrement simple par la méthode des processus quasi réels [2].

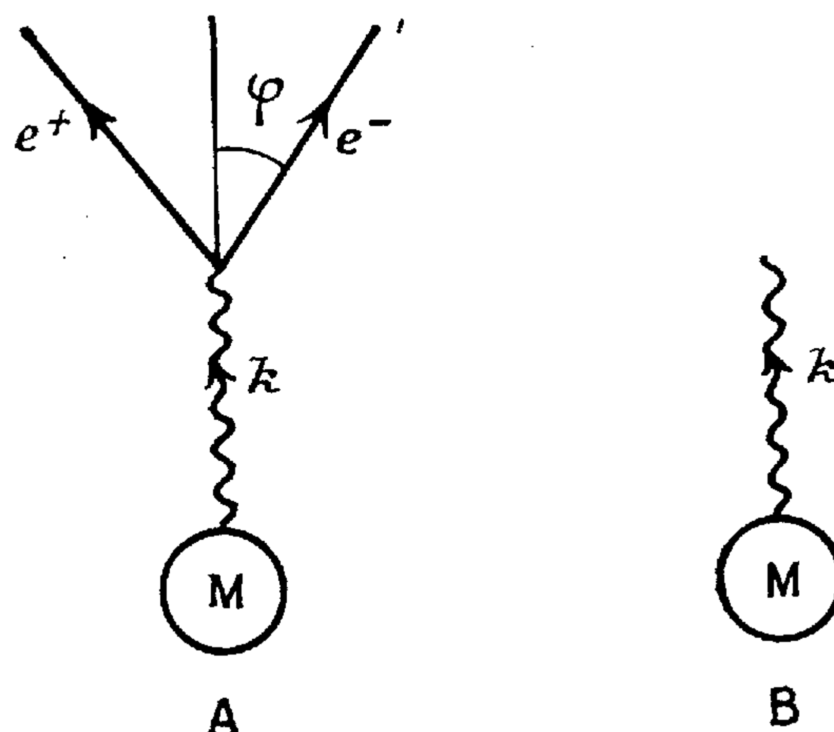


Fig. 1.

Ce traitement est tout à fait général. On a à comparer les diagrammes A et B de la figure 1, où M représente une réaction quelconque. On suppose que $k \gg m$ (m étant la masse de l'électron); donc l'électron et le positon créés dans le processus A sont essentiellement relativistes. Dans ces conditions, le rapport de branchement entre les deux processus est

$$\delta = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} = \int_{E_{min}}^{E_{max}} P(k, E)\, dE,$$

où $P(k, E)$ est donné [formule (34) de la référence [2]] par

$$P(k, E)\, dE = \frac{\alpha}{\pi}\left(\ln \frac{E}{m} \varphi_{max} - \frac{1}{2}\right) \frac{[E^2 + (k - E)^2]\, dE}{k^3}.$$

On peut prendre $\varphi_{max} \simeq 1$, $E_{max} \simeq k$, et E_{min} de l'ordre de quelques masses électroniques; les termes en E_{min}/k pourront être négligés dans l'intégration. On obtient ainsi

$$\delta = \frac{2\alpha}{3\pi}\left(\ln\frac{k}{m} - \frac{19}{12}\right).$$

Un exemple d'application de cette formule est fourni par la comparaison entre différents modes de désintégration du méson π^0, à savoir (*fig.* 2) :

(*a*) $\pi^0 \to 2\gamma$,

(*b*) $\pi^0 \to \gamma + e^- + e^+$,

(*c*) $\pi^0 \to 2e^- + 2e^+$.

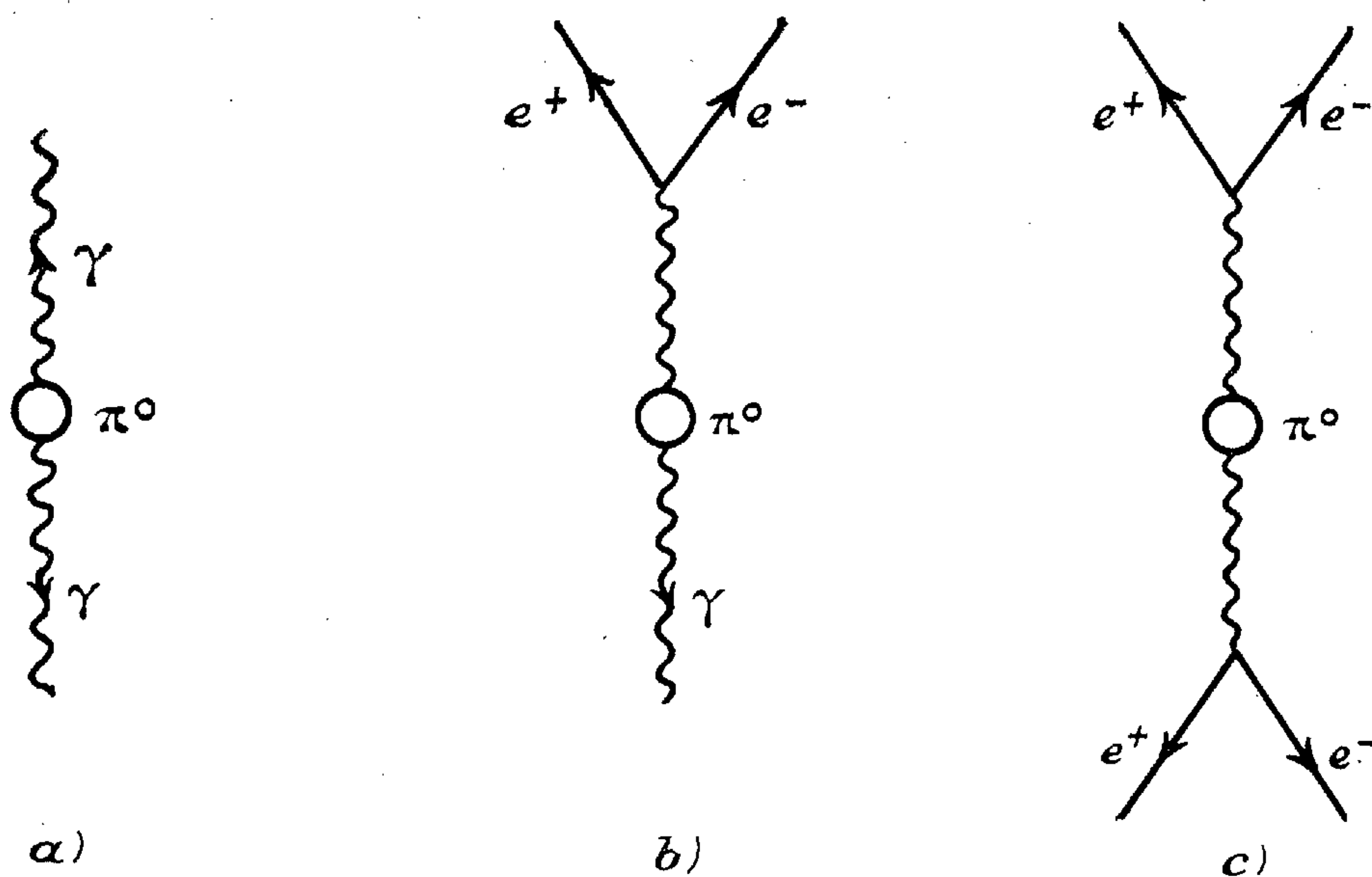


Fig. 2.

En se plaçant dans le système où le méson π^0 est au repos, on a pour l'énergie de chacun des deux photons : $k = (1/2)\, m_\pi = 132$ m. Pour la comparaison des processus (*b*) et (*a*), il faut faire intervenir un facteur 2, l'un ou l'autre des deux photons pouvant créer une paire. On a donc

$$\frac{\sigma_b}{\sigma_a} = 2\,\delta = \frac{4\alpha}{3\pi}\left(\ln 132 - \frac{19}{12}\right) = 1{,}02\ \%,$$

en excellent accord avec les résultats expérimentaux ([3]).

D'autre part, la comparaison de (*c*) et (*a*) donne

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_a} = \delta^2 = \left[\frac{2\alpha}{3\pi}\left(\ln 132 - \frac{19}{12}\right)\right]^2 \simeq 3.10^{-5}.$$

Un autre cas de création de paires interne est celui qui se produit lors de la capture de mésons π^- à l'arrêt dans l'hydrogène gazeux. On compare les deux processus

$$(a)\qquad \pi^- + p \rightarrow n + \gamma,$$

$$(b)\qquad \pi^- + p \rightarrow n + e^- + e^+.$$

Ici, le bilan d'énergie donne $k \simeq 266$ m. On a donc

$$\frac{\sigma_b}{\sigma_a} = \frac{2\alpha}{3\pi}\left(\ln 266 - \frac{19}{12}\right) = 0,62\ \%,$$

également en excellent accord avec la valeur expérimentale (3).

(1) J. R. OPPENHEIMER et L. NEDELSKY, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 948; R. H. DALITZ, *Proc. Phys. Soc.*, A 64, 1951, p. 667; N. M. KROLL et W. WADA, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1355.

(2) P. KESSLER, *Nuovo Cimento*, 17, 1960, p. 809.

(3) C. P. SARGENT et al., *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1349.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de la diffusion élastique d'un électron lent par un atome de sodium neutre dans l'état fondamental.* Note (*) de M. **Albert Salmona**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette Note constitue une partie d'un travail effectué en collaboration avec M. Seaton (1). Le problème de choc est traité ici dans sa totalité : les effets de polarisation et d'échange sont considérés.

La transition $3s \to 3p$ étant prédominante dans le cas du sodium on peut se borner à ne considérer que les fonctions radiales F_{ks}, F_{kp} de l'électron diffusé. Solutions du système couplé (2) :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{\gamma^2} + 2\left\{\frac{11}{r} - v_l\right\} + k_{3l}^2\right] F_{kl}^{S^T}$$
$$= (-1)^{S^T}\left[-(\varepsilon_{3l} + k_{3l}^2)\,\Delta(3l\,|\,kl) + 2y_0\left(3l,\,k_l^{S^T}\right)\right] P_{3l}$$
$$-\frac{2}{\sqrt{3}}\left[y_1(3l,\,2l'')\,F_{kl''}^{S^T} + (-1)^{S^T} y_1\left(3_l,\,k_{l''}^{S^T}\right) P_{3l''}\right], \quad \text{avec} \quad l, l'' = 0, 1 \quad \text{et} \quad l \neq l''.$$

L'état initial est caractérisé par $L^T = 0$, $L = 0$, $l = 0$, $S^T = 0,1$ L^T, S^T désignant le moment orbital et le spin du système atome + électron L et l les moments de l'atome et de l'électron.

On a posé en outre

$$\Delta(a, b) = \int_0^\infty a(r)\,b(r)\,dr, \qquad y_\lambda(a, b) = \frac{1}{r^{\lambda+1}}\int_0^r ab r^\lambda\,dr + r^\lambda \int_r^\infty ab\,\frac{dr}{r^{\lambda+1}},$$
$$v_l = 2y_0(1s, 1s) + 2y_0(2s, 2s) + 6y_0(2p, 2p) + y_0(3l, 3l).$$

La fonction $F_{k_0}^{S^T}$ se rapporte à l'onde s c'est-à-dire $F_{ks}^{S^T} = F_{k_0}^{S^T}$ et de même $F_{k_1}^{S^T} = F_{kp}^{S^T}$. Les nombres ε_{3l} désignent les paramètres de Lagrange de la fonction P_{3l} de l'atome, solution des équations de Hartree-Fock. $k_{3l}^2 = 0$ pour $l = 0$ l'électron incident étant très lent et $k_{3l}^2 = -k^2$.

L'approximation du champ central est obtenue en annulant les termes du second membre de ce système. La résolution de l'équation $l = 0$ seule intervient et comme $F_{ks} \sim r + \eta$ on obtient comme section élastique $Q = 4\eta^2\,(\pi a_0^2)$.

On obtient avec cette approximation $Q = 22\,\pi a_0^2$ (3).

L'approximation du champ central est insuffisante : la section totale dans le cas où l'électron est très lent est évaluée à $400\,\pi a_0^2$ (4).

Si l'on évalue séparément les termes intégraux du second membre des équations du système (termes d'échange) et les termes non intégraux (termes de polarisation) on constate qu'ils sont du même ordre de grandeur.

Il a donc fallu résoudre le système complet, pour les deux valeurs de S^T. Les fonctions ont pour forme asymptotique :

$$F_{ks}^{S^T} \sim r + \eta^{S^T}, \qquad F_{kp}^{S^T} \sim \frac{1}{k^2 r^2}\left(r + \eta^{S^T}\right) \qquad (S^T = 0, 1);$$

d'où l'on déduit

$$Q_{tot} = 4\left[\frac{3}{4}\{\eta^1\}^2 + \frac{1}{4}\{\eta^0\}^2\right]\pi a_0^2.$$

En résolvant le système par itération on trouve :

a. $S^T = 0$, $\eta^0 = -14$ (après quatre itérations);

b. $S^T = 1$, $\eta^1 = +8$ (après trois itérations).

La section totale est alors $Q_{tot} = 390\,\pi a_0^2$ ce qui semble une valeur raisonnable. Il apparaît toutefois que η^0 soit sous estimé et que, au contraire η^1 soit surestimé ([4]).

Un exposé plus complet fera l'objet d'un article à paraître aux *Proceeding of the Physical Society*, rédigé en commun avec M. Seaton.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

([1]) University College, Londres.

([2]) *Voir* les exposés de I. C. Percival et M. J. Seaton, *Exposés sur la théorie des chocs (Séminaire T. Kahan)*.

([3]) Frankiel et Salmona, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 492.

([4]) Dehmelt, *Phys. Rev.*, 109, n° 2, 1953, p. 383.

(*Institut Henri Poincaré, 1, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur la précision dans le calcul approché des niveaux d'énergie.* Note (*) de Mlle **Françoise Combet-Farnoux** et M. **Georges Allard**, présentée par M. Francis Perrin.

Démonstration d'inégalités générales comportant, comme cas particuliers, les inégalités de Romberg et de Weinstein. On détermine, en outre, une limite supérieure du poids p_k d'une fonction d'onde rigoureuse ψ_k dans le développement d'une fonction d'onde approchée f; ce poids est inférieur à 0,5 si l'inégalité de Weinstein n'est pas vérifiée.

Soit H un hamiltonien admettant des fonctions propres ψ_k et des valeurs propres E_k; soit d'autre part f une fonction normalisée arbitraire des variables figurant dans l'hamiltonien et posons

$$I_1 = \int f^* H f \, d\tau, \qquad I_2 = \int H f^* H f \, d\tau, \qquad p_k = \left| \int \psi_k^* f \, d\tau \right|^2.$$

Si, μ, ν et λ_k sont des paramètres arbitraires, et en utilisant un nombre quelconque de fonctions ψ_k, il est clair que

$$\int \left[\mu^* f^* + \nu^* H f^* + \sum \lambda_k^* \psi_k^*\right]\left[\mu f + \nu H f + \sum \lambda_k \psi_k\right] d\tau \geqq 0.$$

En exprimant que cette inégalité est vérifiée quels que soient μ, ν et λ_k, on obtient aisément

$$(1) \qquad \left(I_1 - \sum p_k E_k\right)^2 - \left(1 - \sum p_k\right)\left(I_2 - \sum p_k E_k^2\right) \leqq 0$$

qu'on peut aussi écrire

$$(2) \qquad \left[\sum p_k (E_k - I_1)\right]^2 - \left(1 - \sum p_k\right)\left[I_2 - I_1^2 - \sum p_k (E_k - I_1)^2\right] \leqq 0.$$

La somme $\sum p_k$ est toujours inférieure à 1 et tend vers 1 à mesure qu'on utilise un plus grand nombre de ψ_k si le système des ψ_k est complet. (1) et (2) impliquent donc

$$(3) \qquad I_2 \geqq \sum p_k E_k^2, \qquad I_2 - I_1^2 \geqq \sum p_k (E_k - I_1)^2$$

ou

$$I_2\left(1 - \sum p_k\right) \geqq \sum p_k (E_k^2 - I_2), \qquad (I_2 - I_1^2)\left(1 - \sum p_k\right) \geqq \sum p_k \left[(E_k - I_1)^2 - I_2 + I_1^2\right].$$

Les premiers membres de ces inégalités tendent vers zéro à mesure qu'on emploie davantage de ψ_k. On est donc assuré qu'il existe des valeurs de l'indice k pour lesquelles :

$$E_k^2 < I_2, \qquad (E_k - I_1)^2 < I_2 - I_1^2,$$

mais les valeurs de k pour ces deux inégalités ne sont pas nécessairement les mêmes. On retrouve ainsi comme conséquences de (1) deux inégalités démontrées, la première par Romberg [1], la seconde par Weinstein [2]. Si, suivant une suggestion de Stevenson [3], on utilise un hamiltonien H—A, où A est une constante quelconque, on retrouve (1) et par suite les inégalités de Romberg et de Weinstein, et l'on ne peut rien obtenir de plus. On obtient de nouveaux renseignements en appliquant (1) au cas où l'on utilise une seule fonction ψ_k car alors on a

$$p_k[(E_k - I_1)^2 + I_2 - I_1^2] \leqq I_2 - I_1^2$$

et l'on conclut aisément que si k est un indice pour lequel l'inégalité de Weinstein n'est pas vérifiée, on a $p_k < 0{,}5$, c'est-à-dire que f est une très mauvaise approximation pour ψ_k. Si l'on a des raisons sérieuses de penser que f est une bonne approximation de ψ_k, on admettra par exemple que $p_k \geqq 0{,}9$ et l'on obtiendra

$$(E_k - I_1)^2 \leqq 0{,}11\,(I_2 - I_1^2).$$

Cela implique d'ailleurs, comme le montre la première des inégalités (3) : $E_k^2 \leqq 1{,}1\ I_2$, ou, si $E_k < 0$:

$$E_k > -1{,}05\sqrt{I_2}.$$

Il est vraisemblable que, dans bien des cas, on aura $E_k > -\sqrt{I_2}$.

Remarquons que l'inégalité de Weinstein peut s'interpréter aisément dans le langage du Calcul des probabilités : si f représente l'état (non stationnaire) du système, l'énergie E devient une variable aléatoire dont les valeurs (mesurées) possibles sont E_k; p_k est la probabilité de trouver la valeur E_k, I_1 l'espérance mathématique de E et $I_2 - I_1^2$ l'écart moyen quadratique. L'inégalité de Bienaymé s'écrit alors :

$$\Pr[|E - I_1| > \lambda] \leqq \frac{I_2 - I_1^2}{\lambda^2}$$

et si l'on fait $\lambda > \sqrt{I_2 - I_1^2}$, il vient

$$\Pr[|E - I_1| > \sqrt{I_2 - I_1^2}] < 1.$$

Il existe donc sûrement des valeurs de k pour lesquelles

$$|E_k - I_1| < \sqrt{I_2 - I_1^2},$$

c'est-à-dire précisément l'inégalité de Weinstein.

Dans le cas de l'hélium, en prenant pour f le produit de deux fonctions hydrogénoïdes avec constante d'écran (obtenue en minimisant I_1) et en appelant ϖ_H l'énergie de l'atome d'hydrogène, on calcule :

$$I_1 = -5{,}695\,\varpi_H, \qquad -\sqrt{I_2} = -6{,}002\,\varpi_H$$

alors que l'énergie de l'état fondamental de l'helium, déterminée expérimentalement, est — 5,807 w_H.

Des calculs de I_2 pour les systèmes atomiques à plus de 2 électrons sont en cours.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) W. Romberg, *Phys. Zeits. Sowjetunion*, 8, 1935, p. 516 et 9, 1936, p. 546.

(2) D. H. Weinstein, *Phys. Rev.*, 40, 1932, p. 797 et 41, 1932, p. 839; *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 20, 1934, p. 529.

(3) A. F. Stevenson, *Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 199; A. F. Stevenson et M. F. Crawford *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 375.

THERMODYNAMIQUE. — *Étude thermodynamique du système étain-zinc.* Note (*) de MM. **Raoul Hagège** et **Marc Genot**, présentée par M. Georges Chaudron.

On utilise les données d'enthalpie résultant des mesures faites précédemment pour étudier certaines propriétés thermodynamiques des alliages liquides et solides Sn-Zn.

Dans une précédente publication [1], nous avons indiqué une expression, obtenue à partir de mesures expérimentales, donnant l'enthalpie de mélange des alliages liquides étain-zinc en fonction de la composition.

Activité du zinc. — Le long du liquidus de dépôt du zinc, il est possible d'écrire, si l'on rapporte l'activité du zinc à l'état liquide pur :

$$\mathrm{RT}_l \log a_{\mathrm{Zn},\mathrm{T}_l} = \frac{\mathrm{L}^0_{\mathrm{Zn}}}{\mathrm{T}_{\mathrm{Zn}}}(1+\varepsilon)(\mathrm{T}_l - \mathrm{T}_{\mathrm{Zn}}), \tag{1}$$

T_l, est la température le long du liquidus;
$\mathrm{L}^0_{\mathrm{Zn}}$, l'enthalpie de fusion du zinc à la température de fusion T_{Zn};
ε, une correction qui résulte du fait que la formule (1) provient d'une intégration (cette correction peut se calculer à partir de la différence entre les chaleurs spécifiques du zinc liquide surfondu et solide).

En faisant l'hypothèse que les chaleurs spécifiques des alliages liquides peuvent s'obtenir par combinaison linéaire de celles des corps purs, on a à toute température :

$$\mathrm{R}\log a_{\mathrm{Zn},\mathrm{T}} - \mathrm{R}\log a_{\mathrm{Zn},\mathrm{T}_l} = \Delta h_{\mathrm{Zn}}\left(\frac{1}{\mathrm{T}} - \frac{1}{\mathrm{T}_l}\right), \tag{2}$$

où Δh_{Zn} est l'enthalpie molaire spécifique du zinc dans l'alliage liquide.

Pour le titre x, l'activité du zinc se calcule d'abord à la température correspondante T_l du liquidus au moyen de (1) puis à toute température au moyen de (2). On peut aussi calculer l'entropie de mélange du zinc indépendante de la température en écrivant

$$\mathrm{RT}_l \log a_{\mathrm{Zn},\mathrm{T}_l} = \Delta g_{\mathrm{Zn},\mathrm{T}_l} = \Delta h_{\mathrm{Zn}} - \mathrm{T}_l\,\Delta s_{\mathrm{Zn}}.$$

Dans le tableau ci-dessous figurent, pour $\mathrm{T} = 752^\circ$ K, les valeurs ainsi calculées et celles déduites des résultats des mesures de f. é. m. de Taylor [2] et de Fiorani [3]. Compte tenu de l'imprécision assez grande de ces résultats, la concordance est bonne, sauf dans le domaine où le liquide présente une tendance à la démixtion comme nous l'avions déjà remarqué dans la Note précédente [1].

N_{Zn}.	$RT \log a_{Zn}$ calculé.	(Taylor).	(Fiorani).
0,173	−1830	−1740	−1900
0,221	−1520	−1450	−1605
0,384	−710	−780	−800
0,497	−430	−500	−530
0,583	−320	−380	−400
0,644	−280	−290	−315
0,780	−190	−170	−190
0,845	−135	−130	−155

Solubilité du zinc dans l'étain solide. — Les valeurs de la littérature rapportées par Hansen (5) sont très dispersées : elles vont de 0,7 à 5 at-g % de zinc. La valeur de α at-g % de zinc est considérée comme une estimation raisonnable. Comme les données dont nous disposons sont assez imprécises et insuffisantes, nous allons essayer diverses méthodes pour obtenir une estimation cohérente de la solubilité limite du zinc dans l'étain solide.

La température d'eutexie ($T_e = 471^\circ$ K) étant voisine du point de fusion de l'étain pur ($T_{Sn} = 505^\circ$ K), on peut négliger le terme correctif provenant de la différence entre les chaleurs spécifiques de l'étain liquide et de l'étain solide. Dans ces conditions, à la température d'eutexie, on a la relation

$$\Delta g_{Sn} - \Delta g'_{Sn} = \frac{L^0_{Sn}}{T_{Sn}}(T_e - T_{Sn}).$$

Les lettres avec indice prime se rapportent aux solutions solides, les lettres sans indice aux solutions liquides.

D'autre part, on peut calculer Δg_{Sn} :

$$\Delta g_{Sn} = \Delta h_{Sn} - T\,\Delta s_{Sn}.$$

On obtient Δh_{Sn} à la température eutectique à partir des valeurs de ΔH total et de Δh_{Zn} calculées au moyen des expressions données dans la Note précédente (1) :

$$\Delta h_{Sn} = 16{,}5 \text{ cal}.$$

Pour calculer Δs_{Sn}, posons

$$\Delta s_{Sn} = -R \log N_{Sn} + \Delta s^{ex}_{Sn},$$

où l'écart d'entropie de mélange vis-à-vis de l'idéalité, Δs^{ex}_{Sn}, s'obtient par intégration à partir de Δs^{ex}_{Zn} (qu'on tire aisément de Δs_{Zn} déterminé plus haut).

On trouve

$$\Delta s_{Sn} = 0{,}307.$$

On en déduit $\Delta g'_{Sn}$ et une solubilité solide limite de 3,9 % atomes de zinc.

Remarque. — On peut noter que la valeur $\Delta h_{Sn} = 16,5$ cal précédemment calculée est assez imprécise parce qu'elle est petite. Par ailleurs, les courbes d'activité nous montrent que, dans le liquide, le zinc suit la loi de Henry jusqu'à des concentrations relativement notables de ce constituant; cela veut dire que, par suite de la loi de Gibbs-Duhem, les alliages liquides restent sensiblement idéaux par rapport à l'étain jusque dans le domaine de titres qui nous intéresse. Si l'on fait l'hypothèse que la solution liquide de titre eutectique est idéale par rapport à l'étain, on trouve une solubilité solide limite de 3 atomes % de zinc.

On est donc amené à penser que la solubilité solide cherchée est comprise entre 3 et 3,9 atomes %.

Essayons enfin d'utiliser le diagramme d'équilibre; pour cela il est intéressant d'appliquer, avec ses notations, la relation établie dans une précédente Note ([4]), entre les pentes des courbes d'équilibre au point d'eutexie

$$\Lambda_{Zn,e} N_{Zn,e} \alpha = \Lambda_{Sn,e} N_{Sn,e} \beta \left[1 + \frac{RT_e^2}{\Lambda_{Sn,e} \beta'} \left(\frac{\partial \log a'_{Sn,e}}{\partial y'} \right)_{T=T_e} \right].$$

Le solidus du côté du zinc est négligeable et sa pente est très grande pour la température d'eutexie.

Le diagramme de phases fourni par Hansen ([5]) permet de mesurer les pentes nécessaires

$$\beta = -236 \text{ deg/mole} \quad \text{(liquidus de l'étain rectiligne)},$$
$$\alpha = -500 \text{ deg/mole}.$$

Les résultats de la Note précédente ([1]) fournissent

$$\Lambda_{Sn,e} = 1\,720 \text{ cal/mole},$$
$$\Lambda_{Zn,e} = 3\,600 \text{ cal/mole}.$$

Le calcul conduit alors à la valeur $\beta' = -1\,150$ deg/mole.

La loi de Raoult appliquée à l'étain pur donne aussi une pente de — 1 150 deg/mole au départ du solidus.

Ces valeurs des deux pentes amènent à penser que le solidus est rectiligne et cette dernière hypothèse fournit une solubilité solide limite de 3 atomes % de zinc.

Si nous rapprochons ce résultat de celui qui provenait du calcul direct nous voyons que parmi les valeurs sélectionnées par Hansen pour la solubilité cherchée, celles qui sont très proches de 3 atomes % de zinc sont les plus probables.

(*) Séance du 6 février 1961.

([1]) M. GÉNOT et R. HAGÈGE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2901.
([2]) N. W. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2865.
([3]) V. VALENTI et M. FIORANI, *Gaz Chim. Ital.*, 85, 1955, p. 607.
([4]) R. HAGÈGE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 958.
([5]) HANSEN, *Constitution of binary alloys*, Mac Graw Hill, New York, 1958.

ÉLECTRICITÉ. — *Transition entre le régime de luminescence et le régime d'arc.* Note (*) de Mlle **Yvonne Leycuras**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On étudie les décharges sous pression atmosphérique en courant continu ou alternatif. Le régime de luminescence est un régime de relaxation, chacune des oscillations, appelée décharge primaire, étant oscillante. La relaxation est liée à l'oscillation dans la décharge primaire et quand cette dernière devient amortie, la relaxation disparaît et la décharge devient un arc.

Lorsqu'on augmente la tension d'alimentation d'une décharge électrique en courant continu ou alternatif, le régime passe de la luminescence à l'arc pour une certaine tension. Beaucoup d'expériences ont été faites sur la transition entre les deux régimes ([1]), ([2]), ([3]); étudiant surtout l'influence des électrodes, elles concernent en général le mécanisme du régime d'arc. A notre connaissance, il n'y a pas eu d'étude systématique de la transition luminescence-arc en fonction des paramètres du circuit.

Les auteurs donnent des courbes $V = f(I)$ représentant le potentiel aux bornes des électrodes en fonction de l'intensité du courant pour le régime de luminescence, considérant implicitement V et I comme constants dans le temps.

Plesse ([4]) fut le premier à mettre en évidence des oscillations haute fréquence « dans la région luminescence-arc » (oscillation dont la fréquence variant de 10^5 à 2.10^6 c/s, dépendait des paramètres du circuit), mais sans en expliquer l'origine.

Plus tard, Mlle Pilon fit une étude oscilloscopique de ces oscillations ([5]).

En 1955, Skolnick et Puckett ([6]) montrèrent que les oscillations dans les décharges gazeuses en courant continu sont les oscillations de relaxation du circuit électrique représenté par la figure 1 : D représente le tube à décharge, C est la capacité répartie du circuit.

Les expériences que nous avons fait sur le régime de luminescence ([7]) nous ont conduit à schématiser le circuit électrique suivant la figure 2; en effet, l'étude oscilloscopique montre que chacune des oscillations du régime de relaxation est elle même une décharge périodique de pulsation ω; L représente la self du circuit de décharge, r sa résistance, ρ la résistance de l'intervalle des électrodes, variable dans le temps par suite des différentes causes de désionisation.

De plus, l'étude du potentiel disruptif de chacune des décharges primaires en fonction de l'intervalle entre deux décharges montre que le potentiel de coupure, potentiel à partir duquel le condensateur C se recharge, est très proche du potentiel disruptif. On peut expliquer ceci en faisant intervenir un « circuit bouchon » dont l'impédance Z, fonction de la fréquence des oscillations primaires et de l'impédance Z_p, variable, de l'intervalle des électrodes, est variable et devient infinie plus ou moins rapidement selon les caractéristiques du circuit L, r, Z_p.

L'impédance Z_p de l'intervalle des électrodes est d'après L. Tonks ([8]) :

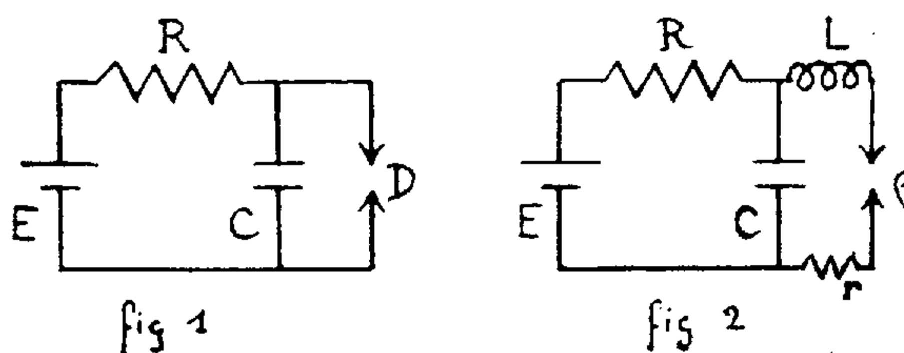
$$Z_p = \frac{1}{j\omega K C_0},$$

C_0 est la capacité de l'intervalle des électrodes quand il n'y a pas de plasma et K, le pouvoir inducteur spécifique apparent du condensateur C_0 contenant une fraction de volume θ de plasma :

$$K = \frac{2-(1+\theta)x}{2-(1-\theta)x},$$

en négligeant le terme de dissipation et en traitant le plasma comme étant uniforme ce qui ne change rien aux résultats qualitatifs. $x = \omega_0^2/\omega^2$; ω_0, fréquence angulaire des oscillations du plasma, est fonction de la densité ionique N, donc variable au cours d'une décharge; on a ([1]), ([2]) :

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi N e^2}{m_e}.$$



L'impédance du circuit de décharge est donc infinie pour

$$K = 0, \quad \text{c'est-à-dire} \quad x = \frac{\omega_0^2}{\omega^2} = \frac{2}{1+\theta}.$$

A partir du moment où l'impédance Z est infinie, le condensateur est coupé du circuit de la décharge et il se recharge.

Le régime de relaxation se trouve ainsi lié au régime d'oscillations dans la décharge primaire et, si ce dernier devient critique, la relaxation disparaît et l'on a un régime d'arc.

On trouve une confirmation de ce processus dans nos expériences : si l'on étudie le courant de décharge dans le circuit L, Z_p, on voit à l'oscilloscope que, dans le régime de luminescence, on a une succession de décharges oscillantes de plus en plus amorties au fur et à mesure qu'on augmente la tension d'alimentation jusqu'à ne voir, dans certains cas, qu'une période complète avant la transition luminescence-arc.

Si l'on insère une résistance suffisante en r (*fig.* 2), la décharge est plus amortie dès le début du régime de luminescence et la transition a lieu pour une valeur de E d'autant plus petite que r est plus grand.

De même, si l'on augmente la vitesse de désionisation, donc l'amortissement de chacune des décharges, par exemple en faisant tourner l'une

des électrodes à une vitesse suffisante, la transition luminescence-arc doit avoir lieu pour une valeur de E pour laquelle on a un régime de luminescence lorsque les électrodes sont fixes. C'est bien ce qu'ont observé von Engel et autres (9) dans une expérience dont ils attendaient l'inverse et qui semble être restée inexpliquée ici.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) COBINE, *Gaseous conductors*, 1941.
(2) L. B. LOEB, *Fundamental processes of electrical discharges in gases*, 1939.
(3) MEEK et CRAGGS, *Electrical breakdown of gases*, 1953.
(4) H. PLESSE, *Ann. Phys. Lpz*, 22, 1935, p. 473.
(5) A.-M. PILON, *Phys. Rev.*, 107, n° 1, 1957, p. 25-27.
(6) M. I. SKOLNICK et H. R. PUCKETT, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 1, 1955, p. 74-79.
(7) Y. LEYCURAS (à paraître).
(8) L. TONKS, *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 1458-1483.
(9) A. VON ENGEL, R. SEELIGER et M. STEENBECK, *Z. Phys.*, 85, 1933, p. 144.

(*Laboratoire des Hautes pressions, C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

FLUORESCENCE. — *Variation du taux de polarisation le long du spectre de fluorescence de quelques colorants en solution solide; effet de la concentration.* Note de Mlle **Élisabeth Laffitte** et M. **Christian Pujols**, transmise par M. Auguste Rousset.

Nos mesures du taux de polarisation de la fluorescence sont relatives aux cinq colorants : fluorescéine, rhodamine B, orangé d'acridine, trypaflavine et jaune d'acridine, en solution solide dans le plexiglass. Pour chaque colorant, nous avons préparé une série d'échantillons dans lesquels la concentration de la couche colorée varie de 10^{-2} à 10^{-5} g/cm^3 environ. Pour les mesures de polarisation, nous avons adopté la méthode de Cornu (1).

Les résultats de nos mesures relatives à trois de ces colorants sont reportés sur les courbes des figures 1, 2 et 3; les concentrations c sont en grammes par centimètre cube; on a utilisé dans chaque cas pour l'excitation la raie visible de l'arc au mercure qui conduit à la fluorescence la plus intense.

Variation de polarisation le long du spectre de fluorescence. — On voit que le taux de polarisation p diminue quand on passe des courtes aux grandes longueurs d'onde du spectre de fluorescence, cette diminution étant généralement plus importante quand la concentration est plus élevée. Cette variation a été observée par Gurinovich (2), (3), (4) dans le cas de plusieurs composés fluorescents, parmi lesquels la fluorescéine et la rhodamine B et par Zanker (5) pour l'orangé d'acridine.

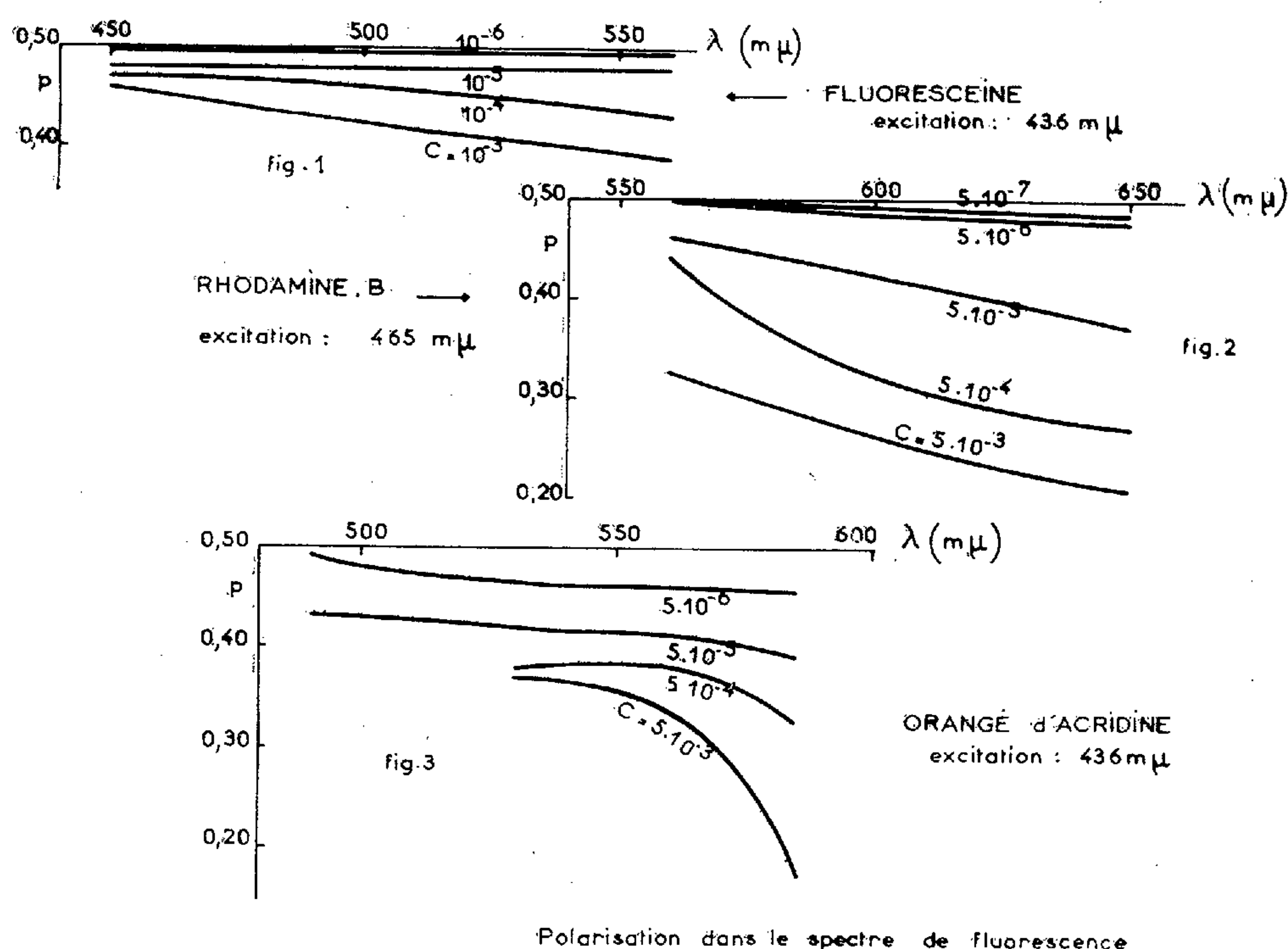
Gurinovich admet que l'oscillateur linéaire d'émission (comme l'oscillateur d'absorption) s'écarte d'autant plus de celui correspondant à la transition électronique pure qu'il correspond à un niveau de vibration plus élevé, c'est-à-dire à une longueur d'onde d'émission plus grande. Cette hypothèse expliquerait la diminution du taux de polarisation quand on se déplace vers les grandes longueurs d'onde du spectre de fluorescence. Mais elle n'expliquerait pas que la dépolarisation le long du spectre augmente avec la concentration.

Si l'on opère en solution rigide et étendue, le taux de polarisation des courtes longueurs d'onde du spectre de fluorescence représente la *polarisation fondamentale* p_0 dans les conditions d'excitation. Nos valeurs, pratiquement égales à 0,5, confirment l'hypothèse de l'oscillateur linéaire (6) pour ce groupe de molécules.

Dans le cas de l'orangé d'acridine, aux plus fortes concentrations, p diminue brusquement du côté des grandes longueurs d'onde. Zanker, avec des solutions alcooliques à — 180° C, obtient des spectres plus étendus que les nôtres et mesure même des valeurs négatives de p au-delà de 600 mμ. Il admet la formation, aux fortes concentrations, d'un polymère à fluorescence rouge dont l'oscillateur linéaire serait perpendiculaire à celui du

monomère. Nous pensons qu'on peut aussi attribuer l'extrémité rouge du spectre à une phosphorescence dépolarisée.

VARIATION DU TAUX DE POLARISATION AVEC LA CONCENTRATION. — Pour une même région du spectre de fluorescence, on voit sur les figures 1, 2 et 3 que le taux de polarisation diminue quand la concentration augmente. Cette dépolarisation par concentration, connue depuis longtemps [6], [7], [8] a fait l'objet d'études récentes [9] à [14]. On l'attribue à un transfert de l'énergie d'excitation des molécules excitées à des molécules non excitées, transferts qui dépendent de la distance entre les molécules, donc de la concentration, et de leur durée à l'état excité. Plusieurs



Polarisation dans le spectre de fluorescence

théories de ces transferts ont été avancées. De récents travaux de l'École polonaise vérifient bien une formule de Jablonski [9] mais on y néglige la variation de p le long du spectre.

Les théories les plus complètes nous semblent insuffisantes à traduire la complexité du phénomène. Nos expériences nous conduisent à envisager :

a. une influence du solvant : Nous trouvons en général une dépolarisation moins grande que celle trouvée dans la glycérine [7]. Nous pensons que le recouvrement partiel des bandes d'absorption et de fluorescence conditionne les transferts; ce recouvrement, beaucoup plus important pour la rhodamine B et l'orangé d'acridine que pour les autres colorants, se traduit par une augmentation rapide de la dépolarisation quand la concentration augmente. Comme ce chevauchement des spectres, pour

un colorant donné, dépend du solvant, on peut prévoir ainsi l'influence du solvant sur les transferts;

b. une influence de l'extinction : Les deux colorants trypaflavine et jaune d'acridine pour lesquels nous n'avons pas reproduit les courbes, présentent des phénomènes d'extinction très importants dans l'intervalle de concentrations étudié; corrélativement nous trouvons une très faible dépolarisation par concentration. Il est admis que l'extinction, en diminuant la durée de vie des molécules à l'état excité, diminue les transferts;

c. une influence de la variation de la longueur d'onde excitatrice à l'intérieur d'une même bande d'absorption : Pour la rhodamine B, l'orangé d'acridine et la trypaflavine, nous avons pu exciter la fluorescence avec les raies indigo, verte et jaune de l'arc au mercure. A une longueur d'onde excitatrice plus grande correspondent toujours : un spectre d'émission écourté du côté des courtes longueurs d'onde (pas de fluorescence antistokes), une dépolarisation par concentration et une dépolarisation le long du spectre beaucoup moins importantes et, pour une même région spectrale, un taux de polarisation plus élevé. En augmentant la longueur d'onde excitatrice on se rapproche de la transition électronique pure; ainsi s'explique la valeur plus élevée du taux de polarisation. D'autre part, avec une radiation excitatrice de grande longueur d'onde, la fluorescence s'appauvrit en radiations de courtes longueurs d'onde et les transferts doivent diminuer s'ils sont liés à la réabsorption de la fluorescence;

d. la dépolarisation par concentration augmente quand on se déplace vers les grandes longueurs d'onde dans le spectre d'émission. En conséquence, tout théorie qui ne fait intervenir qu'un taux moyen de polarisation pour l'ensemble du spectre néglige un aspect important du phénomène.

(1) C. Pujols, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, juin 1960.
(2) G. P. Gurinovich et A. N. Sevchenko, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 22, 1958, p. 1407.
(3) A. N. Sevchenko, G. P. Gurinovich et A. M. Sarzhevskij, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 126, 1959, p. 979.
(4) A. N. Sevchenko, G. P. Gurinovich et A. M. Sarzhevskij, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 127, 1959, p. 1191.
(5) V. Zanker, M. Held et H. Z. Rammensee, *Naturforsch.*, 14, 1959, p. 789.
(6) F. Perrin, *Thèses*, Paris, 1929.
(7) P. P. Feofilov et B. J. Sveshnikov, *J. Phys. U. R. S. S.*, 3, 1940, p. 493.
(8) S. J. Vavilov et P. P. Feofilov, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 34, 1942, p. 220.
(9) A. Jablonski, *Act. Phys. Polon.*, 14, 1955, p. 295.
(10) C. Bojarski, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 6, 1958, p. 719.
(11) A. Kawski, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 6, 1958, p. 533.
(12) A. Kawski, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 6, 1958, p. 671.
(13) M. Czajkowski et J. Grzywacz, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 6, 1958, p. 107.
(14) J. Glowacki, A. Kawski et B. Polacka, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 7, 1959, p. 353.

(Laboratoire d'Optique moléculaire, Faculté des Sciences, Bordeaux.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Loi de variation de l'ionisation de l'eau en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Georges Brière** et **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

Le modèle électrostatique d'ionisation d'une molécule d'électrolyte en deux ions de signes contraires supposés sphériques, dans un milieu diélectrique homogène, conduit à exprimer la variation d'enthalpie libre d'ionisation sous la forme $\Delta G = A + (B/\varepsilon)$. Dans le cas de l'eau pure, on en déduit une loi de variation de la constante d'ionisation en fonction de la température, parfaitement vérifiée par les données expérimentales.

L'ionisation d'une molécule quelconque dans un milieu diélectrique exige l'apport d'une énergie dont une partie correspond à la création des ions, énergie A supposée indépendante de la permittivité du milieu, et une autre partie électrostatique qui correspond à l'énergie accumulée par le diélectrique soumis au champ électrique créé par les ions, égale pour chaque ion monovalent à

$$\iiint \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}\, d\tau = \int_{r_i}^{\infty} \frac{\varepsilon}{8\pi}\left(\frac{e}{\varepsilon r^2}\right)^2 4\pi r^2\, dr = \frac{e^2}{2\varepsilon r_i} = \frac{B}{\varepsilon},$$

r_i étant le rayon de l'ion envisagé.

On est ainsi conduit à l'expression couramment proposée ([1])

$$\Delta G_{\text{ionisation}} = A + \frac{B}{\varepsilon}.$$

Si la réaction d'ionisation est équilibrée, comme c'est le cas pour les électrolytes faibles, cette énergie libre est liée directement à la constante d'équilibre d'ionisation par $\Delta G^0 = -\mathrm{RT}\,\mathrm{Log}\,\mathcal{K}$ et l'on devrait vérifier alors la relation $-\mathrm{RT}\,\mathrm{Log}\,\mathcal{K} = A + (B/\varepsilon)$.

Il est possible d'envisager cette vérification, d'une manière très précise, dans un même solvant; en effet, la constante diélectrique des liquides polaires varie considérablement avec la température, ce qui permet d'en apprécier l'influence sur les variations correspondantes des constantes d'ionisation des électrolytes faibles dissous. Nous avons pris le cas de l'eau pure, électrolyte amphotère dont le taux d'ionisation et les propriétés électriques (sous champs faibles) sont bien connus dans tout le domaine de stabilité : de 0 à 100° C sous la pression atmosphérique.

Nous reportons dans le tableau (I) les valeurs expérimentales du produit ionique $\mathcal{K}_x$ rapporté aux fractions molaires [d'après les mesures conductimétriques de Kohlrausch et Heydweiller ([2]) et électrométriques de Harned et Hamer ([3])], de la chaleur molaire de neutralisation ΔH [d'après les données calorimétriques de Thomsen ([4])] et l'inverse de la constante diélectrique ε de l'eau [donnée par $\varepsilon = \varepsilon_0\, e^{-T/\theta}$ avec $\varepsilon_0 = 305{,}7$ et $\theta = 219^\circ$ K, d'après les mesures de Wyman et Ingalls ([5])] en fonction de la température.

TABLEAU I.

T (°C).	$\frac{1}{\varepsilon}\cdot 10^2$.	Colog $\mathcal{K}_x$ conducti-métrique.	Colog $\mathcal{K}_x$ électro-métrique.	Colog $\mathcal{K}_x$ calculé.	ΔG^0 (cal).	ΔH^0 (cal) calori-métrique.	ΔH^0 (cal) interpolé.	ΔH^0 (cal) calculé.
0...	1,139	18,427	18,431	18,430	23 007	–	14 601	14 575
5...	165	–	18,222	18,221	161	–	14 271	14 378
10...	192	18,021	18,023	18,025	322	–	14 037	14 173
15...	220	–	17,834	17,836	490	–	–	13 960
18...		–	–	–	–	13 740	–	–
20...	248	17,655	17,655	17,656	656	13 654	13 597	13 736
25...	276	17,485	17,485	17,485	823	13 439	13 647	13 507
30...	306	17,321	17,320	17,322	993	13 224	12 994	13 266
35...	336	–	17,168	17,169	24 180	13 009	12 804	13 032
40...	367	–	17,023	17,023	364	12 794	12 764	12 757
45...	398	–	16,884	16,885	546	12 579	12 513	12 495
50...	431	16,750	16,750	16,753	739	12 364	–	12 207
80...	641	15,96	–	16,10	25 753	–	–	–
100...	798	15,73	–	15,78	26 813	–	–	–

(*) Notons qu'entre 0 et 100 °C, ε est donné avec assez de précision par les premiers termes du développement en série :

$$\varepsilon = \varepsilon_0\, e^{-\frac{T}{\theta}} \# \varepsilon_0\, e^{-\frac{273}{\theta}}\left(1-\frac{t\,{}^\circ\mathrm{C}}{\theta}\right).$$

Nous y avons inséré d'autre part les valeurs calculées d'après les résultats précédents de l'enthalpie libre d'ionisation ΔG^0, ainsi que l'effet thermique ΔH^0, interpolé à l'aide de la relation

$$\Delta H = R\,\frac{\partial(-\operatorname{Log}\mathcal{K})}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \# -\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\operatorname{Log}\left(\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}}\right).$$

Si l'on porte sur un graphique ΔG^0 en fonction de $(1/\varepsilon)$, les points obtenus se situent remarquablement bien sur une droite dont l'équation est avec toute la précision indiquée :

$$\Delta G^0_{\mathrm{cal}} = 5\,937,7\,\frac{10^2}{\varepsilon(T)} + 16\,247 = 1\,942,4\, e^{\frac{T}{219^\circ K}} + 16\,247.$$

Dont on déduit :

$$\Delta H^0_{\mathrm{cal}} = \Delta G^0 - T\,\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial(T)} = 1\,942,4\, e^{\frac{T}{219^\circ K}}\left(1-\frac{T^\circ K}{219}\right) + 16\,247.$$

Ce qui permet de calculer les valeurs de ΔH à toute température : elles sont voisines, dans tous les cas des valeurs effectivement mesurées et de celles interpolées à partir des données électrométriques. Pour $T \simeq 178^\circ$ C, l'effet thermique s'annule, montrant ainsi que $\operatorname{Log}\mathcal{K}_x$ doit passer par un maximum, ce qui a déjà été observé avec de nombreux acides faibles. De plus des mesures anciennes du pH de l'eau pure ([6]), faites par hydrolyse de l'acétate d'ammonium, indiquent l'existence de ce maximum, d'une manière d'ailleurs peu précise, à T comprise entre 156 et 306° C.

Enfin l'expression de $\mathcal{K}_x$ en fonction de T serait d'après les relations précédentes :

$$\operatorname{colog} \mathcal{K}_x = \frac{425\, e^{\frac{T}{219}} + 3\,555}{T^\circ K}.$$

Cette expression fait retrouver les valeurs expérimentales avec leur précision. D'autre part, le calcul de l'énergie d'ionisation ramenée à une molécule d'eau, conduit à 1,043 eV (à 25° C) dont 0,706 eV correspondent au terme A non électrostatique, et 0,337 eV au terme B/ε qui permet d'évaluer grossièrement l'ordre de grandeur des rayons ioniques. En effet $B/\varepsilon = (e/2\,\varepsilon)\,(1/r_1) + (1/r_2)$, r_1 et r_2 étant les rayons du proton et du radical oxhydrile.

Si l'on prend $r_1 \sim r_2$, on trouve alors $r_i \leqq 1$ Å.

Dans le cas du méthanol pur, on trouverait d'après les seules mesures faites par Bjerrum à 18,25 et 37° C, une relation analogue entre ΔG^0 d'ionisation et $1/\varepsilon$, donnée par $\Delta G^0 = 575\, e^{T/185^\circ K} + 10\,596$ cal sachant que $\varepsilon_{CH_3OH} = \varepsilon_0\, e^{-T/\theta}$ avec $\varepsilon_0 = 157$ et $\theta = 185^\circ$ K.

L'énergie d'ionisation d'une molécule de méthanol serait de 1,163 eV à 25° C dont 0,915 eV correspondent au terme A et 0,248 eV au terme électrostatique, ce qui conduit à 4 Å environ si l'on évalue le rayon moyen des ions formés.

Il serait intéressant de vérifier les mêmes lois avec d'autres solvants antoprotolytiques mais la dissociation en fonction de la température ne semble avoir été mesurée que dans les deux cas cités. Par contre les constantes d'acidité de nombreux acides faibles en solution dans l'eau sont bien connues dans l'intervalle $0^\circ\,C \leqq T \leqq 50^\circ\,C$ et pour chacun d'eux $\Delta G^0 = f(1/\varepsilon)$ est une fonction linéaire.

Les différentes lois proposées semblent donc en excellent accord avec l'expérience, il est difficile cependant de conclure d'une manière certaine que les variations de ΔG (d'ionisation) en fonction de la température sont dues uniquement aux variations correspondantes de $(1/\varepsilon)$, car tout autre facteur, s'il en est, ayant les mêmes variations que $(1/\varepsilon)$ s'est intégré à B dans nos expressions.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) WYNNE JONES, *Proc. Roy. Soc.*, A 140, 1933, p. 440.
(2) KOHLRAUSCH et HEYDWEILLER, *Z. Physik. Chem.*, 14, 1894, p. 317.
(3) HARNED et HAMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2194.
(4) Cité dans EMSCHWILLER, *Chim. Phys.*, p. 598, Presses Universitaires.
(5) WYMAN et INGALLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1184.
(6) *Tables annuelles des constantes*, I, p. 475.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

SPECTROCHIMIE. — *Sur les spectres d'émission et d'absorption vers 4 600 Å du radical benzyle à 77° K.* Note (*) de Mlle **Lydie Grajcar** et M. **Sydney Leach**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons observé le spectre de fluorescence entre 4 600 et 5 400 Å du radical benzyle piégé en solution rigide à 77° K. Une analyse des spectres de fluorescence et d'absorption a permis leur attribution à la transition $1\,^2A_2 - 1\,^2B_2$ du radical $C_6H_5CH_2$.

Spectres de luminescence. — Nous avons irradié, par la raie λ 2 537 Å du mercure, une solution de 10^{-2} M/l de toluène dans le M. P. (2 parties en volume de méthylcyclohexane, 3 parties d'isopentane) à 77° K. Les temps d'irradiation variaient entre 5 et 120 mn. Des spectres de luminescence des solutions irradiées ont été excités par la raie λ 2 537 Å et observés au moyen des spectrographes Hilger E 517 et E 498 ainsi que du grand spectrographe Huet à deux prismes. Les montages expérimentaux utilisés ont été décrits ailleurs (1), (2).

Après irradiation nous observons sur nos clichés des bandes de luminescence dont la position des maximums est donnée dans le tableau I. Les mesures de longueur d'onde ont été faites au comparateur et à l'aide d'enregistrements microphotométriques, en utilisant des spectres d'arc au fer ou au mercure comme spectres de référence. Les bandes sont assez larges (demi-largeur jusqu'à 50 Å) et leurs maximums ont été appréciés à ± 3 Å.

Les mêmes bandes de fluorescence ont été trouvées après irradiation à 77° K des solutions suivantes (concentration 10^{-3} M/l) : toluène (3) dans le M. P., dans l'isopentane et dans l'E. P. A.; α-chlorotoluène (4) dans l'isopentane et dans l'E. P. A.; dibenzyle (3) dans l'isopentane et dans l'E. P. A. Nous n'avons pas encore fait d'étude de luminescence en solution dans le M. P. pour le $C_6H_5CH_2Cl$ et le $(C_6H_5CH_2)_2$. L'effet de solvant est relativement peu important. Les positions des maximums des bandes sont constantes à 10 Å près; dans certains cas, par exemple, pour les solutions dans l'E. P. A., les bandes faibles observées dans le M. P. comme épaulements à 4 656 et 4 867 Å ne s'observent pas.

Notons toutefois que pour ces corps en solution nous avons observé diverses réactions photochimiques à 77° K. Ces résultats seront discutés ailleurs (3), (4).

Dans tous les cas, les bandes de luminescence dans la région 4 600-5 400 Å ne s'observent plus après réchauffement à 300° K et refroidissement de nouveau à 77° K de la solution irradiée.

Mentionnons encore que Vacher et Lortie (5) ont observé la fluorescence du dépôt condensé à 77° K après passage de vapeurs de toluène dans une décharge haute fréquence. Leur spectre comporte quatre bandes très

diffuses à 21500, 20 974, 20 504 et 20 074 cm^{-1}. Ces bandes sont à rapprocher, mais déplacées de 35 à 130 cm^{-1} vers le rouge, des quatre bandes les plus intenses de notre spectre de fluorescence.

Analyses. — Notre spectre de fluorescence serait « l'image dans un miroir » du spectre d'absorption entre 4 635 et 4 220 Å observé par Porter et Strachan [6] après irradiation d'une solution de toluène dans le M. P. (concentration 10^{-2} M/l). La bande commune serait la bande 0,0 de la transition spectrale. L'écart de 14 Å entre sa position en absorption (4 635 Å) et en fluorescence (4 621 Å) est probablement dû à des imprécisions de mesure. Nous avons fait une analyse de vibration des spectres de fluorescence (tableau I) et d'absorption (tableau II).

TABLEAU I.

Analyse de vibration du spectre de fluorescence du radical benzyle observé à 77° K.

λ (Å).	ν (cm^{-1}).	Attribution.
4 621	21 630	0,0
4 656	21 470	(*)
4 747	21 060	0,0 — 570
4 841	20 650	0,0 — 965
4 867	20 540	0,0 — 1 090
4 971	20 110	0,0 — 570 — 965
5 059	19 760	0,0 — 570 — 1 295
5 100	19 600	0,0 — 570 — 1 460
5 220	19 150	0,0 — 570 — 2 × 965
5 313	18 820	0,0 — 570 — 965 — 1 295
5 369	18 620	0,0 — 570 — 965 — 1 460

(*) *Voir* texte.

TABLEAU II.

Analyse de vibration du spectre d'absorption du radical benzyle observé par Porter et Strachan [6] *à 77° K.*

λ (Å).	ν (cm^{-1}).	Attribution.
4 635	21 580	0,0
4 527	22 090	0,0 + 510
4 460	22 420	0,0 + 800
4 375	22 850	0,0 + 510 + 800
4 330	23 090	0,0 + 510 + 1 000
4 280 (*)	23 350	0,0 + 510 + 1 260
4 245	23 550	(**)
4 220	23 700	0,0 + 510 + 2 × 800

(*) λ estimée par nous d'après enregistrement microphotométrique de Porter et Strachan [6].
(**) *Voir* texte.

Des attributions possibles des bandes 4 656 Å (fluorescence) et 4 245 Å (absorption) seront discutées ailleurs [7]. Les modes et les fréquences de vibration ne diffèrent pas beaucoup de ceux des états correspondants $^1B_1$ (excité) et $^1A_1$ (fondamental) du toluène [7].

Origine des spectres. — L'ensemble de nos résultats nous conduit à attribuer les spectres basse température au radical $C_6H_5CH_2$. Selon le travail théorique de Bingel ([8]) le premier état doublet excité $1\,^2A_2$ se trouverait à 21 500 cm^{-1} environ au-dessus de l'état fondamental $1\,^2B_2$. Notre bande 0,0 se trouve à 21 630 cm^{-1}; il y a ici très bon accord entre l'expérience et le calcul. L'accord avec des calculs d'autres auteurs n'est pas aussi bon ([9]), ([10]).

Selon notre analyse de vibration, la transition comporte une structure « interdite », S_i, aussi bien qu'une structure « permise », S_p, analogue au cas de la transition $^1B_1$—$^1A_1$ du toluène ([11]); la transition spectrale est ainsi partiellement interdite. De l'importance relative de S_i/S_p pour le benzyle, par comparaison avec les structures analogues de la transition $^1B_1 - {}^1A_1$ d'une série de benzènes monosubstitués ([12]), on peut faire une estimation très approximative de $f \approx 0,005$ pour la force d'oscillateur de la transition $1\,^2A_2 - 1\,^2B_2$ du radical $C_6H_5CH_2$. Les valeurs théoriques sont $f \leqslant 0,14$ (méthode des orbitales moléculaires) ([8]) et $f = 0,04$ (méthode de l'électron libre) ([8]).

Notons qu'on peut exclure comme attribution une transition quadruplet-doublet du benzyle ([7]).

(*) Séance du 6 février 1961.

([1]) S. LEACH, E. MIGIRDICYAN et L. GRAJCAR, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 749.

([2]) S. LEACH et R. LOPEZ-DELGADO, Communication présentée à la 4e *Réunion internationale de Spectroscopie moléculaire*, Bologne, 1959 (sous presse).

([3]) L. GRAJCAR et S. LEACH, publication en préparation.

([4]) L. GRAJCAR et S. LEACH, publication en préparation.

([5]) M. VACHER et Y. LORTIE, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 732.

([6]) G. PORTER et E. STRACHAN, *Spectrochimica Acta*, 12, 1958, p. 299.

([7]) L. GRAJCAR et S. LEACH, publication en préparation.

([8]) W. BINGEL, *Z. Naturf.*, 10 *a*, 1955, p. 462.

([9]) H. C. LONGUET-HIGGINS et J. A. POPLE, *Proc. Phys. Soc.*, 68 A, 1955, p. 591.

([10]) H. BRION, R. LEFEBVRE et C. MOSER, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 363.

([11]) J. KAHANE-PAILLOUS et S. LEACH, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 439.

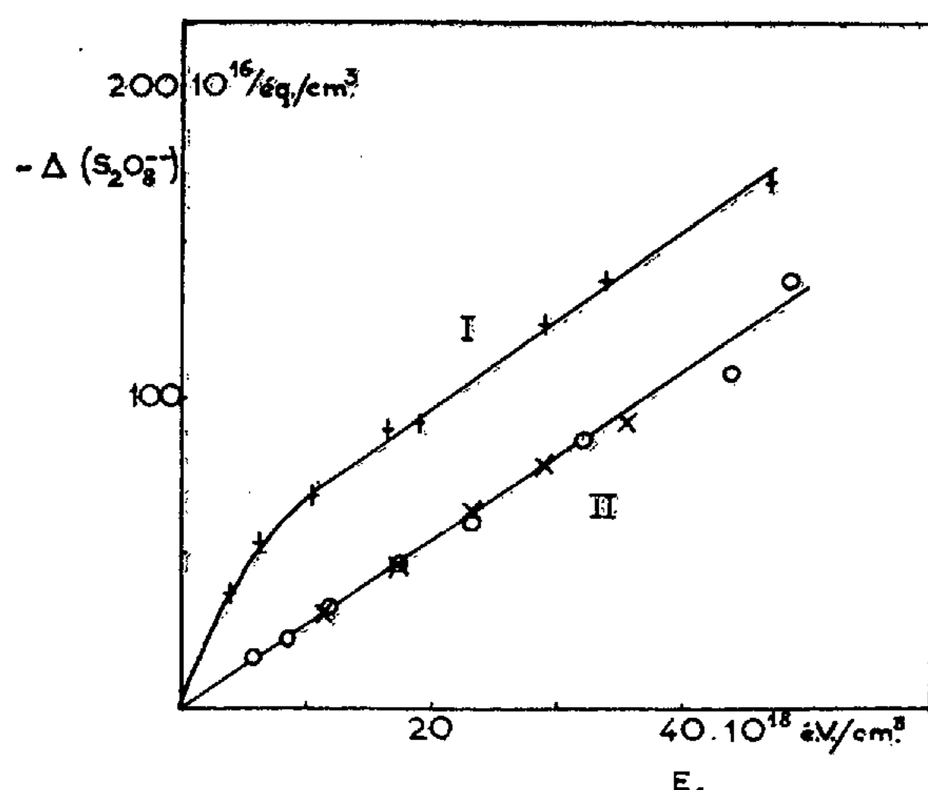
([12]) J. KAHANE-PAILLOUS et S. LEACH, Communication présentée à la 4e *Réunion internationale de Spectroscopie moléculaire*, Bologne, 1959 (sous presse); J. KAHANE-PAILLOUS, *Thèse*, Paris, 1960.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

RADIOCHIMIE. — *Réduction par les rayons γ de solutions sulfuriques de persulfate.* Note (*) de M. **Jacques Pucheault**, Mlle **Christiane Ferradini** et Mme **Antoinette Buu-Jacquemin**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans certaines conditions expérimentales es solutions sulfuriques de persulfate sont réduites par le rayonnement γ avec le rendement $G = 2,7$ équiv/100 eV. Dans ce cas, aucun échange de soufre n'a lieu entre les ions HSO_4^- et $S_2O_8^{--}$. Un schéma des réactions est proposé.

Dès 1928, Glocker et Risse [1] ont étudié le comportement des solutions de persulfate sous l'action des rayons X. Dans les conditions expérimentales auxquelles ils opéraient, ils trouvaient une réduction importante correspondant à des valeurs de G de 20 à 40 équiv/100 eV. Il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude pour les rayons γ de ^{60}Co, en faisant varier divers facteurs, afin de voir en particulier si dans le processus de



Réduction d'une solution de persulfate 2.10^{-3} N.
+ $I = 0,16.10^{18}$ eV/cm³.h. Milieu H_2SO_4 0,8 N aéré.
○ I = 5,8 » » » »
× I = 5,8 » » » désaéré.

cette réduction ne pouvait intervenir une réaction inverse d'oxydation telle que $OH + HSO_4^- \rightarrow HSO_4 + OH^-$, réaction parfois invoquée en Chimie des radiations.

1. *Réduction par les rayons γ.* — Les courbes indiquant le nombre d'équivalents réduits en milieu H_2SO_4 0,8 N aéré, en fonction de la dose d'énergie absorbée, ont l'allure de la courbe I : le rendement de réduction est initialement grand, puis il diminue et atteint une valeur constante : $G(-S_2O_8^{--}) = 2,7$ équiv/100 eV.

La courbe présentée ici à titre d'exemple, correspond à une solution de persulfate 2.10^{-3} N, irradiée en présence d'air avec une intensité

de $0{,}16.10^{18}$ eV/ml.h. Par ailleurs, nos résultats expérimentaux ont montré que l'importance de la première partie de la courbe est liée à différents facteurs qui sont principalement l'intensité de l'irradiation, la concentration de la solution et son âge : les grands rendements initiaux durent d'autant moins longtemps par rapport à la réduction totale que l'intensité et la concentration sont fortes et que la solution est moins âgée.

Aux conditions extrêmes, par exemple lorsqu'une solution fraîchement préparée, de concentration 3.10^{-3} N est irradiée avec une intensité de $5{,}8.10^{18}$ eV/ml.h, les quantités réduites sont pratiquement toujours proportionnelles à la dose (courbe II) et le rendement constant est égal à 2,7 équiv/100 eV.

Des irradiations effectuées dans ces mêmes conditions, mais sur des solutions préalablement dégazées, ont montré que le rendement en absence d'air était également 2,7 (courbe II).

2. *Échange sous rayonnement.* — Nous avons alors voulu examiner si, sous irradiation, des atomes de soufre s'échangeaient entre les deux espèces HSO_4^- et $S_2O_8^{--}$. On sait que pour d'autres radioréductions, l'existence d'un échange analogue entre les deux formes d'oxydoréduction, a permis de démontrer la réalité de réactions inverses d'oxydation par les radicaux OH [*voir* par exemple ([2])]. Nous avons donc marqué avec ^{35}S l'acide sulfurique (0,8 N) des solutions à irradier, solutions fraîchement préparées et dont la concentration en persulfate était 10^{-2} M. L'étude résumée précédemment nous permettait de prévoir que ces conditions impliqueraient un rendement de réduction égal à 2,7. L'expérience montre que, dans ce cas, le rayonnement γ n'induit pas d'échange de soufre entre HSO_4^- et $S_2O_8^{--}$, l'activité finale mesurée pour la fraction persulfate restant sensiblement égale au mouvement propre du compteur Geiger-Müller.

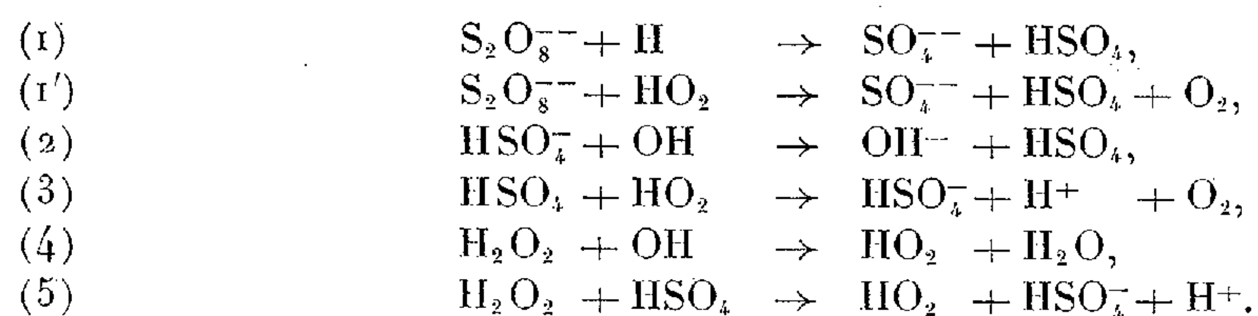
3. *Discussion.* — On sait que la radiolyse de l'eau provoque l'apparition dans l'ensemble de la solution de produits radicalaires et moléculaires selon l'équation



$$(0) \qquad G_{-H_2O}H_2O \xrightarrow{100\text{ eV}} G_H H + G_{OH}OH + G_{H_2}H_2 + G_{H_2O_2}H_2O_2.$$

Dans le cas de diverses radioréductions, le rôle de ces produits formés initialement dans la radiolyse, a été interprété quantitativement par la formule $G_{Red} = 2G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH}$, les radicaux OH réoxydant partiellement le composé réduit par H_2O_2 et H (ou HO_2). Dans le cas des persulfates où nous avons trouvé un rendement à peu près égal à celui de ces réductions, on est conduit à envisager une explication similaire mais qui n'implique pas l'existence d'un échange de soufre entre $S_2O_8^-$ et HSO_4^-. Nous reviendrons ultérieurement sur l'interprétation de l'ensemble de nos résultats expérimentaux, notamment en les comparant avec ceux d'une étude parallèle en photochimie ([3]), mais il semble d'ores

et déjà qu'on puisse proposer le schéma de réactions suivant pour les conditions où le rendement est égal à 2,7 :



(1) $S_2O_8^{--} + H \rightarrow SO_4^{--} + HSO_4$,

(1') $S_2O_8^{--} + HO_2 \rightarrow SO_4^{--} + HSO_4 + O_2$,

(2) $HSO_4^{-} + OH \rightarrow OH^{-} + HSO_4$,

(3) $HSO_4 + HO_2 \rightarrow HSO_4^{-} + H^{+} + O_2$,

(4) $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$,

(5) $H_2O_2 + HSO_4 \rightarrow HO_2 + HSO_4^{-} + H^{+}$.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) R. GLOCKER et O. RISSE, *Z. Physik*, 48, 1928, p. 845.

(2) G. E. CHALLENGER et B. J. MASTERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3012.

(3) MAAK-SANG TSAO et W. K. WILMARTH, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 346.

(*Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique, Ivry;*
Laboratoire Curie, Paris.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Comparaison des systèmes cellulose* I-*potasse-eau et cellulose* II-*potasse-eau.* Note (*) de M. **Kanji G. Ashar**, présentée par M. Georges Champetier.

Comparaison de la réaction des solutions aqueuses de potasse sur la cellulose I et la cellulose II. Influence du facteur d'accessibilité et de l'hydratation de l'ion alcalin sur la fixation de la base.

La cellulose I (cellulose native) réagissant avec les solutions aqueuses de soude ou de potasse forme des combinaisons moléculaires d'addition ([1]), ([2]). La réaction des solutions aqueuses de soude avec des celluloses de diverses origines a été étudiée par de nombreux auteurs en employant des méthodes très variées ([3]). Dans une précédente Note ([4]) nous avons comparé la réaction des solutions aqueuses de lithine sur la cellulose I et la cellulose II (cellulose mercerisée) en employant une variante de la

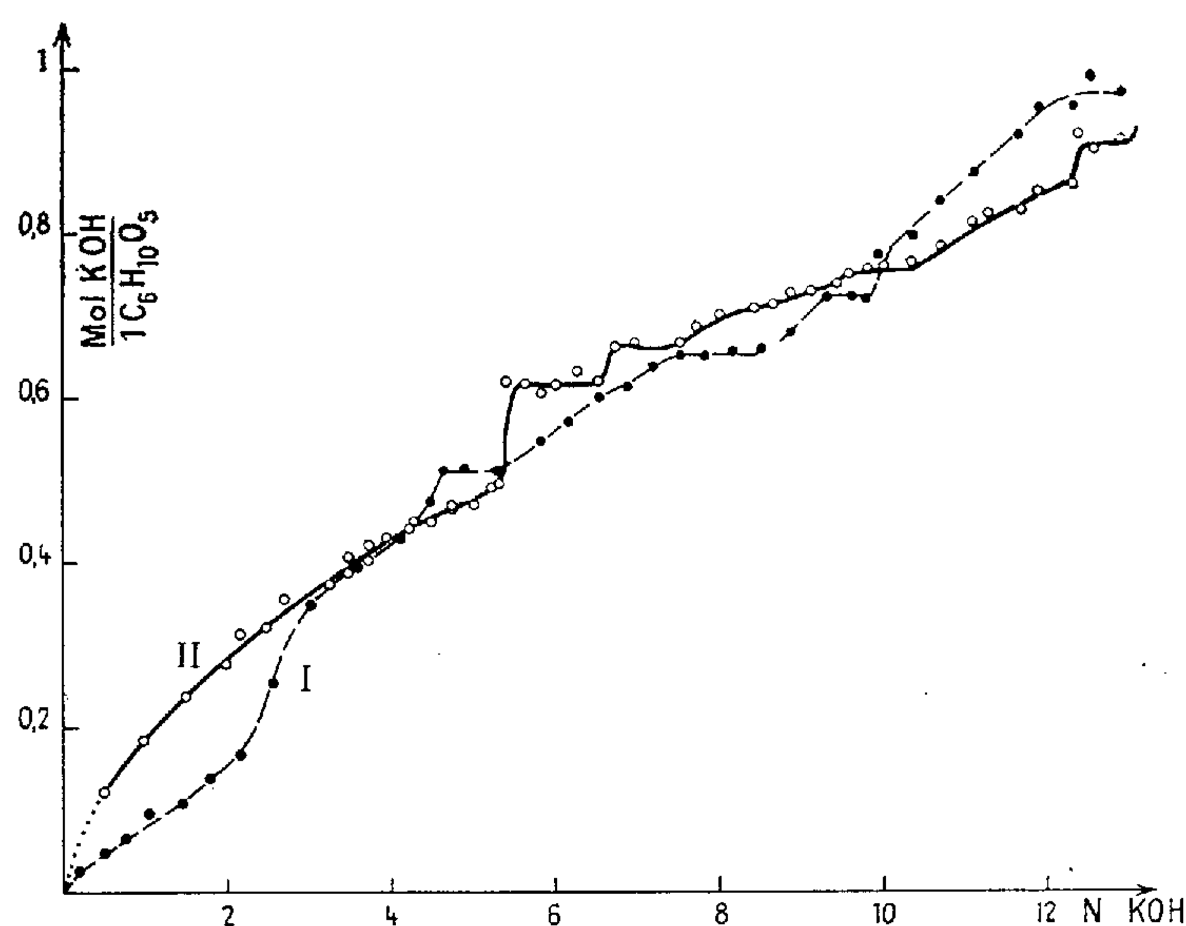


Fig. 1. — Fixation de la potasse par les celluloses I et II.

méthode des restes déjà décrite ([1]). Le présent travail est relatif à une étude analogue effectuée avec de la potasse et des linters de coton blanchis, ou les mêmes linters mercerisés à l'aide d'une solution de soude 4 N puis soigneusement lavés, séchés à 105°.

La courbe de fixation de la potasse par la cellulose II en fonction de la concentration de la solution alcaline aqueuse (*fig.* 1, II) est continûment croissante jusqu'à la concentration 5,25 N. La quantité de potasse fixée atteint alors 0,5 mol par motif celloglucane, mais sans présenter de palier de fixation constante comme pour la cellulose I. Pour les concentrations supérieures de la solution alcaline, la fixation de potasse croît brusquement

et paraît présenter quatre paliers de fixation constante : 0,61, 0,67, 0,75 et 0,9 mol de potasse par motif cellglucane. Ces domaines sont comparables avec ceux observés dans le cas de la fixation de la potasse par la cellulose I (*fig.* 1, I) bien que correspondant à des zones de concentrations différentes.

Comme dans le cas de la lithine, on observe par rapport à la cellulose I un accroissement de la fixation d'alcali par la cellulose II dès les faibles concentrations des solutions d'imprégnation. La différence de fixation passe par un maximum étalé entre les concentrations 1,5 et 2,25 N de la solution de potasse et s'annule aux environs de la concentration 3,25 N jusqu'à la concentration 4,3 N. Ces différences pourraient être attribuées comme pour la lithine à une différence d'accessibilité des deux variétés de cellulose, qui s'atténue lorsque le réseau de la cellulose I se distend

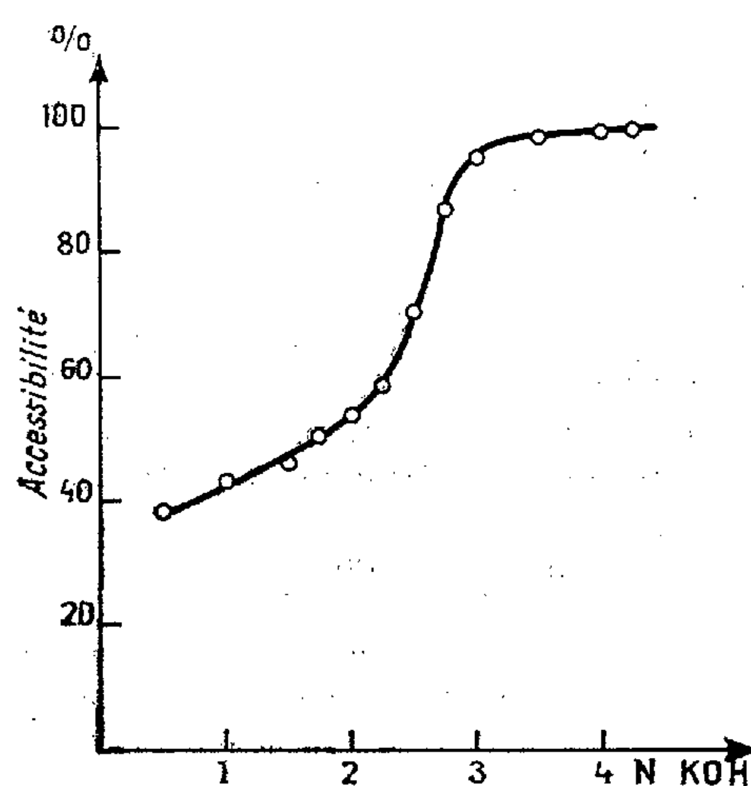


Fig. 2. — Accessibilité de la cellulose I par rapport à la cellulose II pour la fixation de la potasse.

sous l'action de la solution alcaline. Toutefois pour les concentrations supérieures à 4,3 N la courbe de fixation de la potasse par la cellulose II ne suit pas celle de la cellulose I contrairement à ce qu'il était possible d'attendre et à ce qui a été observé pour la lithine. La fixation de potasse par la cellulose II devient inférieure à celle par la cellulose I et ne rejoint que la fin du palier de fixation constante mis en évidence dans ce dernier cas, ce qui ne paraît pas devoir être expliqué par les seules considérations d'accessibilités relatives des deux variétés de cellulose, ainsi d'ailleurs que la partie ultérieure de la courbe de fixation.

Si l'on considère l'évolution du cliché de diffraction de rayons X de la cellulose I en équilibre avec les solutions de potasse de différentes concentrations, on constate une modification progressive du réseau cristallin entre les concentrations 3,2 N et 4,5 N, c'est-à-dire dans le domaine où la différence de fixation de base alcaline par les deux variétés de cellulose s'annule, alors que pour la lithine la différence de fixation ne disparaissait

qu'une fois le réseau cellulosique complètement transformé. Il semble donc que la lithine ne pénètre que très progressivement dans les régions cristallines de la cellulose I en modifiant la disposition des chaînes cellulosiques et en les rendant plus accessibles tandis qu'avec la potasse la pénétration dans les régions cristallines s'effectuerait pour des concentrations nettement plus faibles, vraisemblablement à partir de 2,25 N, sans modifier au début le réseau cellulosique. Ces faits doivent être attribués à la grande différence de volume des ions K^+ et Li^+ hydratés.

Ces résultats permettent de conclure, d'après la méthode employée, que le taux de fixation des bases alcalines par la cellulose et la formation éventuelle de combinaisons moléculaires d'addition stœchiométriques dépendent de la structure de la cellulose et de facteurs tels que l'hydratation des ions alcalins, leur volume, l'intensité des forces d'interaction entre les ions alcalins et leurs molécules d'eau d'hydratation et celle des forces d'interaction entre les fonctions hydrophiles de la cellulose et l'eau ou les bases hydratées.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5; G. Champetier et J. Néel, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 930; G. Champetier et K. G. Ashar, *Makromol. Chem.*, 6, 1951, p. 85.

(2) K. G. Ashar, *J. Chim. phys.*, 48, 1951, p. 583.

(3) *Voir* notamment : J. Chédin et A. Marsaudon, *Makromol. Chem.*, 15, 1955, p. 115; 20, 1956, p. 57.

(4) K. G. Ashar, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 734.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des spectres infrarouges des solutions d'organométalliques allyliques.* Note de MM. **Charles Prévost** et **Bernard Gross**, présentée par M. Paul Pascal.

Les spectres d'absorption infrarouge des organométalliques solvatés préparés à partir des halogénures d'allyle présentent une bande caractéristique dont la position est étudiée en fonction des facteurs : concentration, nature de l'halogène et du solvant. Essais d'interprétation en relation avec la structure des organométalliques.

Les solutions des organométalliques allyliques du magnésium, du zinc et de l'aluminium, présentent dans la région éthylénique, à côté d'une bande peu intense caractéristique de la liaison vinylique localisée, une bande intense, plus ou moins abaissée en fréquence suivant la nature du métal [1].

Nous avons entrepris d'étudier systématiquement les facteurs capables d'agir sur l'importance de cet abaissement; nous avons examiné jusqu'ici l'influence de la concentration, de la nature de l'halogène et de celle du solvant mis en œuvre.

Au préalable, nous avons tenu à vérifier que la bande peu intense, $\simeq 1645\ cm^{-1}$, peut disparaître moyennant certaines précautions, ce qui revient à prouver qu'elle n'est pas attribuable à l'organométallique, mais à des impuretés. Effectivement, en usant d'un solvant désoxygéné par barbotage d'argon sec, en préparant le réactif sous ce gaz, et en distillant une partie du solvant pour entraîner l'halogénure n'ayant pas réagi et l'hexadiène-1.5 de doublement, il est possible de faire disparaître presque totalement la petite bande sans modifier l'autre. On peut raisonnablement attribuer le peu qui en reste à l'oxydation et à l'hydrolyse quasi inévitables lors du transport du réactif dans la cuve à absorption infrarouge.

Au cours des expériences précédentes, nous avons été amenés à chasser une partie du solvant à température ambiante, nous avons pu alors constater que la concentration est sans influence sur la fréquence, sinon sur l'intensité, de la bande abaissée; en effet, le magnésien engendré par le bromure d'allyle, soit dans l'oxyde d'éthyle, soit dans l'oxyde de butyle, présente la bande à une fréquence constante : $1588\ cm^{-1}$, pour des concentrations comprises entre 0,5 et 2,5 N. Il en est de même, dans un domaine de concentrations moins étendu, pour le zincique du bromure préparé dans le tétrahydrofuranne.

En ce qui concerne l'influence de l'halogène, nous n'envisagerons que les magnésiens, car les zincique et aluminique du chlorure d'allyle ne sont pas connus. La fréquence $1588\ cm^{-1}$ est observée pour le bromure et l'iodure; par contre la bande est un peu plus abaissée dans le cas du chlorure avec la fréquence $1580\ cm^{-1}$. Partant du réactif au chlorure, en partie

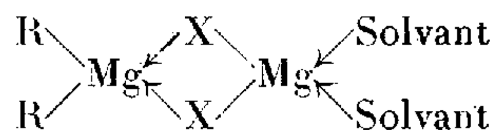
solide, par adjonction d'une solution éthérée d'iodure ou de bromure de magnésium, on observe, sur un réactif devenu homogène, la fréquence commune aux iodure et bromure.

Nous avons observé également des variations de la fréquence de la bande abaissée en fonction du solvant, utilisé pour la préparation ou ajouté après la préparation dans l'oxyde d'éthyle. Le magnésien du bromure présente la même fréquence dans l'oxyde d'éthyle, l'oxyde de butyle et la triéthylamine, dans laquelle nous n'avons pas pu le préparer directement. Il en est de même pour l'aluminique préparé dans l'oxyde d'éthyle et le tétrahydrofuranne. Par contre, l'adjonction de tétrahydrofuranne à la solution éthérée du magnésien au bromure, sans effet jusqu'à 2 mol, abaisse la fréquence jusqu'à 1570 cm^{-1}, ceci de façon progressive lors de l'addition de 2 à 4 mol de tétrahydrofuranne pour une de magnésien. Pour le chlorure, nous observons la fréquence 1565 cm^{-1}, et également la redissolution de la phase solide. Nous trouvons aussi cette fréquence en préparant directement le réactif dans le tétrahydrofuranne, ce qui se révélait impossible pour le bromure.

Bien que le zincique du bromure ne se fasse pas dans l'oxyde d'éthyle, nous avons pu déterminer la fréquence du « magnésien atténué », obtenu en traitant le magnésien ordinaire, par une solution éthérée de bromure de zinc : c'est approximativement la même, 1615 cm^{-1}, que celle du zincique du bromure préparé dans le tétrahydrofuranne.

Enfin, il nous a semblé intéressant de suivre l'évolution de la fréquence au cours de la précipitation du bromure de magnésium par le dioxanne : elle s'abaisse progressivement jusqu'à 1577 cm^{-1}, ce qui est réalisé pour 2 mol de dioxanne par molécule de magnésien. On ne trouve plus alors de bromure de magnésium dans le filtrat et l'adjonction de tétrahydrofuranne abaisse encore la fréquence jusqu'à 1570 cm^{-1}, valeur qu'on peut obtenir directement par le seul emploi du tétrahydrofuranne en excès.

Ces différentes observations semblent apporter une contribution fondamentale à la connaissance de la structure des organométalliques solvatés et confirmer l'existence exclusive des formes symétriques R_2Me associées, comme le propose R. Hamelin ([2]), à des molécules X_2Me, elles-mêmes associées au solvant



Il en ressort, en effet, en se limitant au cas des organomagnésiens :

— que le solvant, sauf peut-être dans les cas du tétrahydrofuranne et du dioxanne, n'est pas lié directement à l'atome de magnésium organique puisque sa concentration et surtout sa nature n'ont pas d'effet sur la fréquence observée;

— qu'au contraire, une molécule d'halogénure de magnésium lui est attachée, puisque la nature de l'halogène intervient et qu'on ne pourrait

envisager un effet aussi prononcé sur la fréquence de vibration si l'halogène était plus éloigné;

— que, par contre, le dioxanne et plus encore le tétrahydrofuranne se substituent sans doute à la molécule d'halogénure de magnésium pour la solvatation de l'atome de magnésium organique.

(1) C. Prévost et al., *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 679.

(2) R. Hamelin, *Thèse*, Paris, 1961 (à paraître au *Bull. Soc. Chim.*, 1961); *voir* aussi R. Hamelin et S. Goypiron, *Comptes rendus*, 245, 1958, p. 2328.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et quelques propriétés de l'hydroxyapatite barytique.* Note (*) de MM. **Samad Mohseni-Koutchesfehani** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La neutralisation de l'acide orthophosphorique par la baryte ne permet pas de préparer l'hydroxyapatite barytique : on obtient, dans ces conditions, du phosphate tribarytique anhydre. Mais une neutralisation partielle de la baryte par l'acide orthophosphorique permet de préparer l'hydroxyapatite barytique pure. Les auteurs étudient quelques propriétés de cette apatite et indiquent ses paramètres cristallographiques.

On sait que la neutralisation de l'acide orthophosphorique par un lait de chaux ou de strontiane, suivant la méthode de Wallaeys, permet de préparer les hydroxyapatites calcique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ et strontique $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (1), (2), (3).

Mais Akhavan Niaki (3) et Plumier (4) ont montré qu'on n'obtient pas l'hydroxyapatite barytique par cette méthode : il se forme en effet du phosphate tribarytique anhydre $Ba_3(PO_4)_2$. Ce composé, qui n'est pas une apatite, ne réagit pas avec la baryte en solution : il ne peut donc pas donner naissance à l'hydroxyapatite. Seuls les phosphates de structure apatitique qui se forment avec la chaux et la strontiane, possèdent cette propriété (1), (2), (3).

Nous avons obtenu l'hydroxyapatite barytique en effectuant la neutralisation dans l'autre sens : si l'on ajoute, en effet, à des solutions saturées de baryte ($\simeq$ 0,23 M) d'un volume de 500 ml, des volumes constants (200 ml) de solutions d'acide orthophosphorique de molarités croissantes, on obtient les phases précipitées indiquées dans le tableau suivant :

Molarité des solutions d'acide orthophosphorique (volume utilisé : 200 ml).	Phases précipitées obtenues.
< 0,10	Hydroxyapatite barytique pure
0,10 à 0,40	Solution solide hydroxyapatite-phosphate tribarytique hydraté
0,40 à 0,50	Phosphate tribarytique anhydre
0,50 à 0,65	Phosphate bibarytique

Ces phases ont été identifiées par diffraction des rayons X et par thermopesée. On voit sur la figure 1 les diagrammes de rayons X des précipités obtenus (diagrammes I, III, V, VI) et des phases auxquelles ils donnent naissance par chauffage à 1000° (diagrammes II et IV). Les clichés I et II sont relatifs à l'hydroxyapatite barytique pure : on voit, en effet, que le chauffage de ce précipité ne fait apparaître aucune phase étrangère. Au contraire, la solution solide hydroxyapatite barytique-phosphate tribarytique hydraté, correspondant au diagramme III, donne naissance,

par chauffage, à un mélange d'hydroxyapatite barytique et de phosphate tribarytique anhydre (diagramme IV).

Ces observations sont confirmées par les courbes de thermopesée (*fig.* 2) : la courbe (I) correspondant à l'hydroxyapatite barytique pure, est analogue à celles qu'on obtient avec les hydroxyapatites calcique et strontique [1], [2]. En particulier, elle ne présente pas d'anomalie à haute température. Au contraire, la courbe qui correspond à la solution solide hydroxyapatite barytique-phosphate tribarytique hydraté (courbes II),

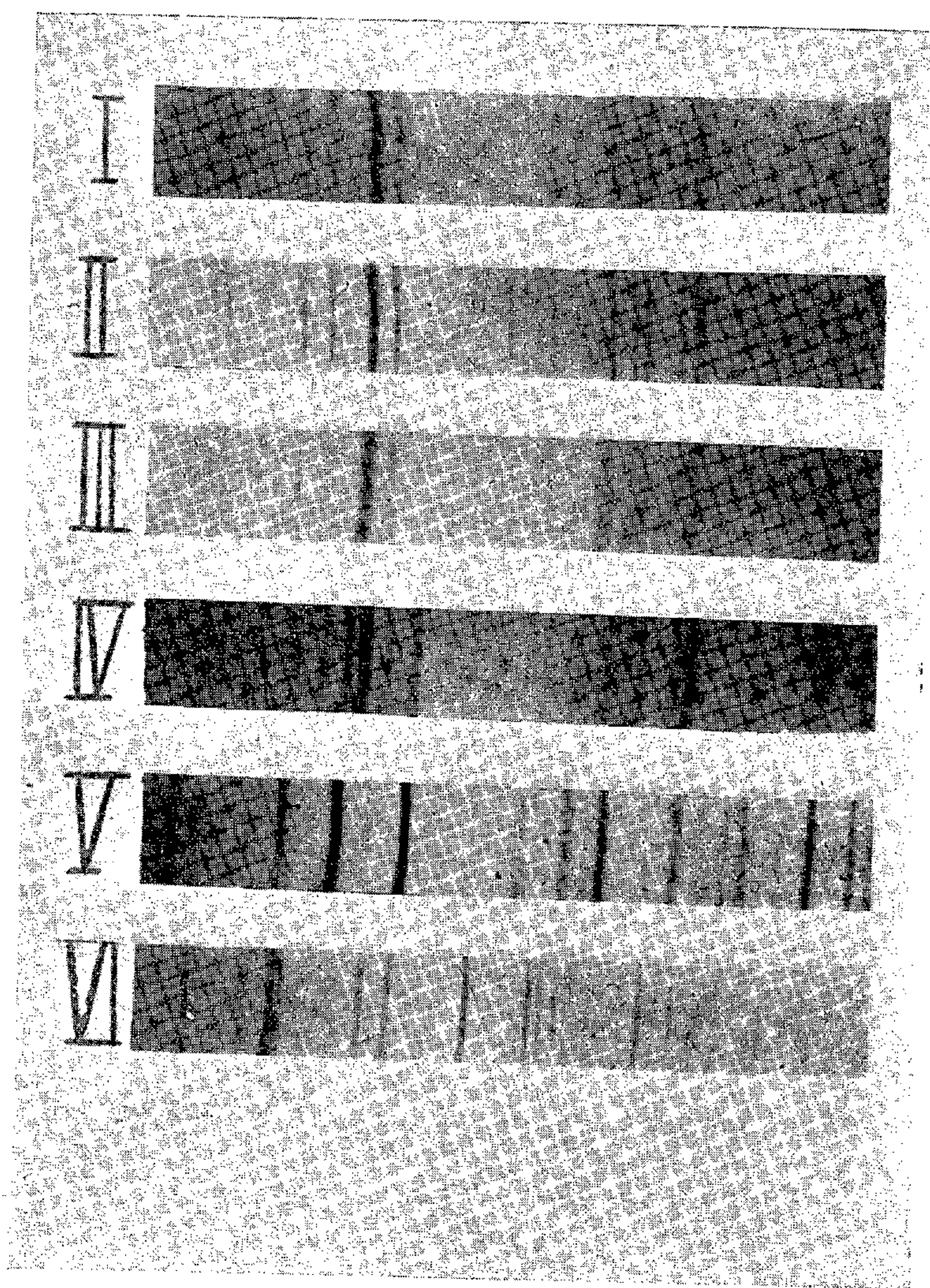


Fig. 1. — Diagrammes de rayons X.

I. Hydroxyapatite barytique pure précipitée.
II. Hydroxyapatite précédente calcinée à 1000° C.
III. Solution solide hydroxyapatite barytique-phosphate tribarytique hydraté.
IV. Solution solide précédente calcinée à 1000° C.
V. Phosphate tribarytique anhydre précipité.
VI. Phosphate bibarytique.

présente une anomalie vers 800° : il se forme, à cette température, le phosphate tribarytique anhydre. Mais la composition de ces solutions solides reste voisine de celle de l'hydroxyapatite barytique. On voit, en effet, sur le tableau I qu'il n'est pas possible de diminuer la teneur en baryum de ces précipités sans détruire leur structure d'apatite : il se forme alors le phosphate tribarytique anhydre (diagramme V, *fig.* 1).

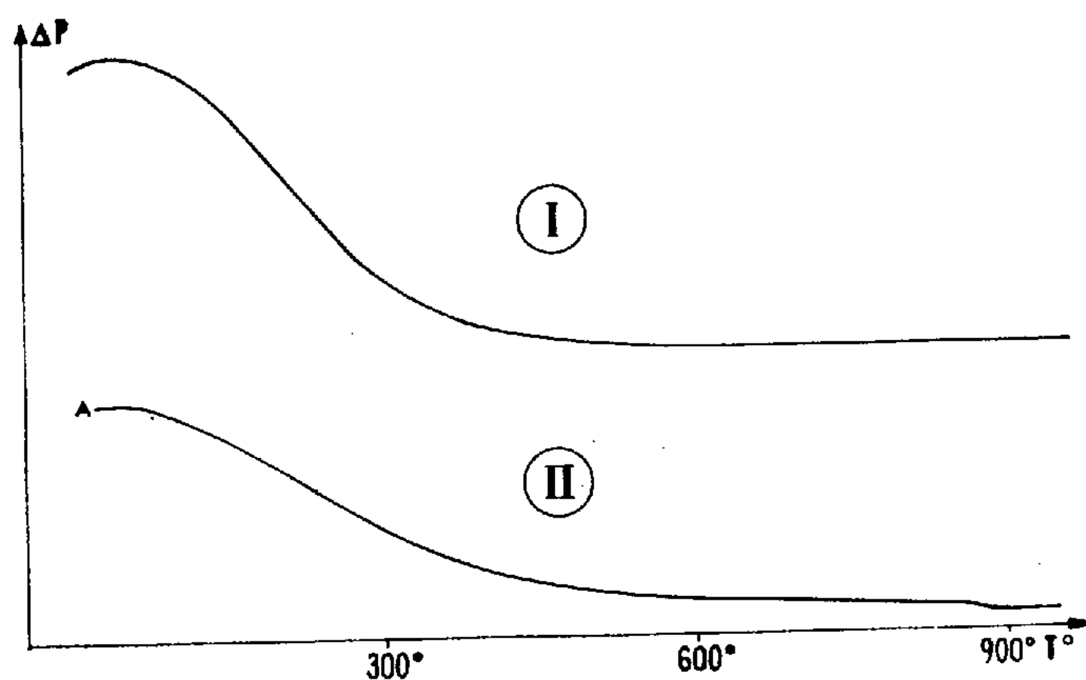


Fig. 2. — Courbes de thermopesée.

I. Hydroxyapatite barytique pure.
II. Solution solide hydroxyapatite barytique-phosphate tribarytique hydraté.

L'hydroxyapatite barytique est stable jusqu'à une température de 1100° C au moins. En outre, à cette température, elle réagit très lentement avec le fluorure de baryum : il se forme de la fluorapatite barytique et de la baryte Ba $(OH)_2$ qui se déshydrate : la détermination de la quantité d'eau ainsi dégagée nous a permis de vérifier la composition de l'hydroxyapatite barytique.

Les paramètres de la maille hexagonale de ce composé sont les suivants :

$$a = 10{,}15 \pm 0{,}01\,\text{Å}, \quad c = 7{,}69 \pm 0{,}005\,\text{Å}.$$

(*) Séance du 6 février 1961.
(1) R. WALLAEYS, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.
(2) A. N. AKHAVAN NIAKI et R. WALLAEYS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1050.
(3) A. N. AKHAVAN NIAKI, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 705.
(4) R. PLUMIER, *Bull. Clas. Sc. Acad. Roy. Belg.*, 43, 1957, p. 340.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, Vitry et École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la mise en évidence de la nature chimique des séléniures d'uranium.* Note de M. **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'étude des propriétés chimiques des séléniures d'uranium nous avons été amené à examiner l'action de certains électrolytes en milieu aqueux sur lesdits composés. Nous avons constaté que suivant le comportement des séléniures vis-à-vis de ces réactifs, on peut les ranger en deux groupes principaux :

1° groupe dans lequel l'uranium intervient sous sa forme ionisée avec un degré d'oxydation normal;

2° groupe comportant « les composés à caractère métallique » où l'uranium possède le degré d'oxydation zéro.

Dans la présente Note nous décrivons le type de réaction du premier groupe de séléniures comprenant le polyséléniure d'uranium USe_3 [1] et les trois variétés allotropiques du séléniure USe_2 [2].

Nous réservons l'étude des composés du deuxième groupe pour une Note prochaine.

Etude des séléniures du premier groupe. — L'électrolyte utilisé pour ces recherches est une solution aqueuse de nitrate d'argent.

Technique. — Le produit à étudier est introduit dans un tube de réaction en même temps qu'un excès de nitrate d'argent en cristaux. Le tube de réaction est en relation avec un appareil de Sprengel et est surmonté d'un ballon qui contient de l'eau exempte de gaz dissous. Un robinet permet de faire venir l'eau au contact des produits, au moment voulu.

Les réactifs étant placés dans le tube de réaction, on fait le vide d'air dans ce dernier et l'on fait ensuite arriver quelques millilitres d'eau dans le tube.

Une enveloppe noire entoure le tube de réaction afin d'éviter la réduction des ions argent par la lumière.

Expérience I : *Réaction avec* $USe_2\gamma$. Dès que l'eau arrive au contact des deux corps une réaction se produit, accompagnée de dégagement de chaleur. Il apparaît, au bout de quelques instants, une liqueur de couleur verte. Après une demi-heure de contact, le liquide change de couleur et devient jaune alors qu'un dégagement gazeux fait monter la pression dans l'appareil. Dans le fond du tube il se forme un précipité noir, volumineux. Au terme de la réaction, la pression se stabilise; on extrait alors le gaz produit.

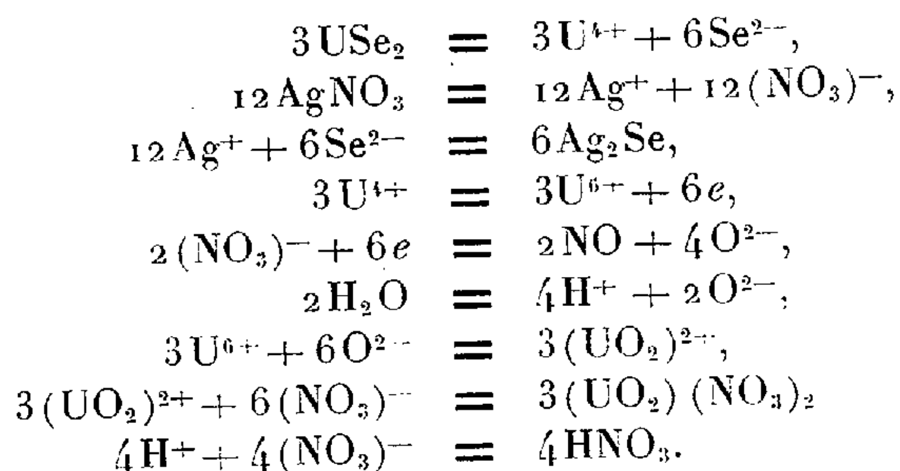
Recherches sur les produits de réaction :

— le liquide, de pH voisin de 2, contient tout l'uranium; on le sépare par filtration et en élimine les ions argent n'ayant pas réagi. On précipite l'uranium et le transforme en oxyde U_3O_8;

— la partie solide qui a été identifiée par voies chimique et cristallographique est constituée par le séléniure d'argent Ag_2Se;

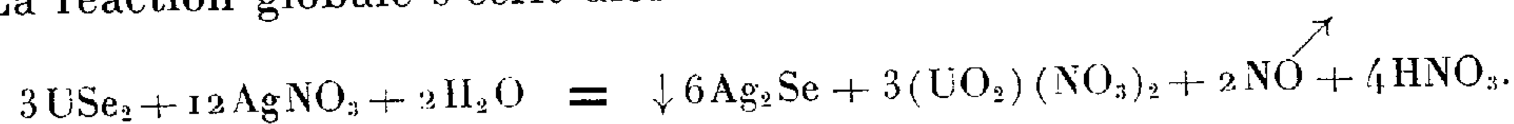
— l'analyse du gaz recueilli permet de conclure à l'oxyde d'azote NO.

Les résultats quantitatifs ainsi que la nature des produits formés fournissent les schémas suivants de la réaction



$$\begin{aligned} 3USe_2 &= 3U^{4+} + 6Se^{2-}, \\ 12AgNO_3 &= 12Ag^{+} + 12(NO_3)^{-}, \\ 12Ag^{+} + 6Se^{2-} &= 6Ag_2Se, \\ 3U^{4+} &= 3U^{6+} + 6e, \\ 2(NO_3)^{-} + 6e &= 2NO + 4O^{2-}, \\ 2H_2O &= 4H^{+} + 2O^{2-}, \\ 3U^{6+} + 6O^{2-} &= 3(UO_2)^{2+}, \\ 3(UO_2)^{2+} + 6(NO_3)^{-} &= 3(UO_2)(NO_3)_2 \\ 4H^{+} + 4(NO_3)^{-} &= 4HNO_3. \end{aligned}$$

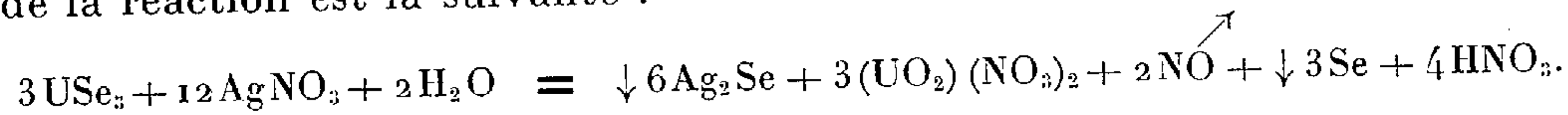
La réaction globale s'écrit alors



$$3USe_2 + 12AgNO_3 + 2H_2O = \downarrow 6Ag_2Se + 3(UO_2)(NO_3)_2 + 2NO\nearrow + 4HNO_3.$$

Les variétés α et β de USe_2 ont un comportement identique.

Expérience II : *Réaction avec* USe_3. — La réaction reste la même, sauf que parmi ses produits on trouve, en plus, du sélénium amorphe [propriété déjà rencontrée dans d'autres réactions (¹) de ce composé]. L'équation de la réaction est la suivante :



$$3USe_3 + 12AgNO_3 + 2H_2O = \downarrow 6Ag_2Se + 3(UO_2)(NO_3)_2 + 2NO\nearrow + \downarrow 3Se + 4HNO_3.$$

Discussion des résultats. — Le caractère principal de ce groupe de séléniure se dégage des réactions exposées ci-dessus. Ce sont des composés ioniques en ce qui concerne la nature des liaisons uranium-sélénium. De plus, le cas particulier du polyséléniure USe_3, où un atome de sélénium sur trois ne participe pas à la réaction de double décomposition, révèle l'existence de liaison de covalence. Compte tenu de la tendance du sélénium à la disposition en chaînes et du degré d'oxydation de l'uranium, il est normal de penser que ces liaisons de covalence s'établissent entre l'atome de sélénium en question et les atomes de sélémiun qui l'entourent; ces derniers étant d'autre part liés aux ions uranium tétravalents du réseau par attraction électrostatique.

Dans une prochaine publication nous exposerons le comportement des séléniures du second groupe, essentiellement différent de celui que nous venons de décrire.

(¹) P. Khodadad et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 462.
(²) P. Khodadad, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 934.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et identification d'un binaire* Re-Al. *Nouvelle préparation de* $ReSi_2$. Note (*) de MM. **Robert Kohlmuller** et **Friedhelm Sauer**, présentée par M. Louis Hackspill.

$ReSi_2$ et $ReAl_3$ sont formés par réaction du rhénium métal avec $CaSi_2$ et $CaAl_2$ respectivement. L'identification est faite par dosage chimique et analyse radiocristallographique.

Les combinaisons bimétalliques rhénium-métal, assez peu nombreuses, s'obtiennent, soit par fusion sous vide des deux corps simples, soit par réaction à l'état solide, ou encore par réduction dans l'hydrogène du perrhénate d'ammonium mélangé au métal réagissant.

On connaît ainsi les binaires du rhénium et des corps simples : Ge, Mo, W, Fe, Ti, B, Si.

L'aluminium est signalé comme réagissant très lentement. Une phase Re-Al contenant 25 atomes Re % est obtenue [1]. Elle est en cristaux durs dont le point de fusion se situe entre 1500-1700°.

Le silicium s'unit au rhénium entre 1500 et 1600°. Trois composés définis ont été identifiés par leurs diagrammes de rayons X. Deux sont instables : Re_3Si et ReSi [2]. Par action de la chaleur ils se dismutent en Re et $ReSi_2$, stable, dont la maille quadratique a pour paramètres : $a = 3{,}12$ Å et $c = 7{,}65$ Å [3].

Dans le but de retrouver certaines de ces phases : Re-Si et Re-Al, nous avons utilisé deux binaires du calcium : $CaSi_2$ et $CaAl_2$, dont nous avons étudié le comportement avec du rhénium métal.

Le bisiliciure de calcium $CaSi_2$ est préparé à 800° par réaction du silicium métal sur l'hydrure de calcium CaH_2 en léger excès [4]. De même à 700°, Al réagit sur CaH_2 avec formation de $CaAl_2$ [5].

Système Re-$CaSi_2$. — Les différents mélanges Re-$CaSi_2$ sont pastillés sous pression, 20 t/cm², et chauffés sous vide à 900°.

Le produit obtenu est soumis à l'analyse radiocristallographique après lavage par NaOH 5N et H_2O_2 140 vol.

Dès 800°, il y a libération de calcium qui distille.

L'identification du composé obtenu repose sur la comparaison des distances interréticulaires de ce composé avec celles calculées à partir des paramètres de $ReSi_2$.

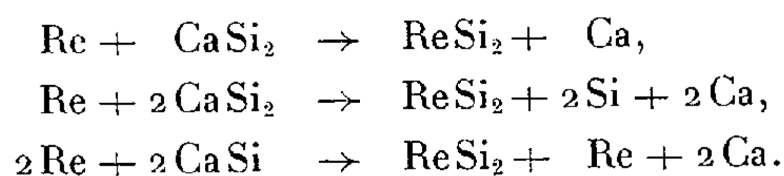
$d(ReSi_2)$ (Å) :

Calculées.........	3,84 F	2,88 m	2,22 F	1,99 m	1,93 m	1,56 F
Trouvées.........	3,82 F	2,90 F	2,21 F	1,97 m	1,915 m	1,56 F

Les réactions étudiées et les phases obtenues sont consignées dans le tableau suivant :

Mélange initial.	Chauffe. Durée (h).	Température (°C).	Phases produites.
$Re/2CaSi_2$	24	900	Si et $ReSi_2$
$Re/\ CaSi_2$	15	940	Si (traces) et $ReSi_2$
$Re/\ CaSi$	21	940	Re et $ReSi_2$

On peut donc admettre les réactions suivantes :



$$Re + CaSi_2 \rightarrow ReSi_2 + Ca,$$
$$Re + 2CaSi_2 \rightarrow ReSi_2 + 2Si + 2Ca,$$
$$2Re + 2CaSi \rightarrow ReSi_2 + Re + 2Ca.$$

Dosage. — La phase obtenue, après lavage à NaOH 5N et H_2O_2 140 vol, est traitée par l'eau régale. Le silicium passe à l'état de silice SiO_2 qu'on attaque par une solution de HF à 50 %. Le silicium est donc connu; le rhénium est obtenu par différence. La formule correspond à $ReSi_{2,1}$.

Il apparaît, donc que dans les conditions opératoires adoptées, le seul composé formé est $ReSi_2$.

SYSTÈME Re-$CaAl_2$. — La technique est identique à celle utilisée pour les réactions Re-$CaSi_2$. Les expériences caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Mélange initial.	Chauffe. Durée (h).	Température (°C).	Phases produites.
$Re/CaAl_2$	8	940	Phase X (forte)
$Re/CaAl_2$	20	1 400	X (faible) et Re (fort)

Il y a comme précédemment, départ de Ca qui distille. Le spectre de rayons X obtenu est très riche en raies. Voici les principales :

d (Å)	5,95	5,10	4,87	2,85	2,74	2,67	2,60	2,54	2,18	2,13	2,05
Intensités	m	m	F	m	m	m	m	m	F	F	m

Si la réaction Re-$CaAl_2$ est poursuivie plus longtemps : 20 h et à plus haute température : 1400°, l'analyse radiocristallographique indique à côté de la phase nouvelle, qui est alors en phase faible, le rhénium en phase forte.

Il est possible que le composé Re-Al formé à 940° se décompose à 1400° avec volatilisation de l'aluminium.

Dosage. — L'aluminium est dosé comme alumine Al_2O_3 γ par précipitation à l'ammoniaque et calcination du précipité à 1300° pendant 20 mn. Le rhénium est obtenu par différence. Le binaire formé en phase unique ainsi analysé, a la composition $ReAl_{3,02}$.

En résumé, les binaires $CaSi_2$ et $CaAl_2$ se révèlent beaucoup plus réactifs avec le rhénium métallique que Si et Al libres.

Dans le premier cas : Re-$CaSi_2$, le composé $ReSi_2$, connu antérieurement est retrouvé. Mais il est obtenu à une température beaucoup plus basse, 900° au lieu de 1400° au moins.

Dans le second cas : Re-$CaAl_2$, nous avons obtenu le composé $ReAl_3$ dont la symétrie cristalline n'est pas simple.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) H. DAHMS et F. SAUERWALD, *Naturwissenschaften*, 44, 1957, p. 260.

(2) A. W. SEARCY et R. A. MC NEES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1578; **77**, 1955, p. 5290.

(3) H. J. WALLBAUM, *Z. Metallkunde*, 33, 1941, p. 378.

(4) M. BICHARA, *Annales de Chimie*, 13e série, 1956, p. 399.

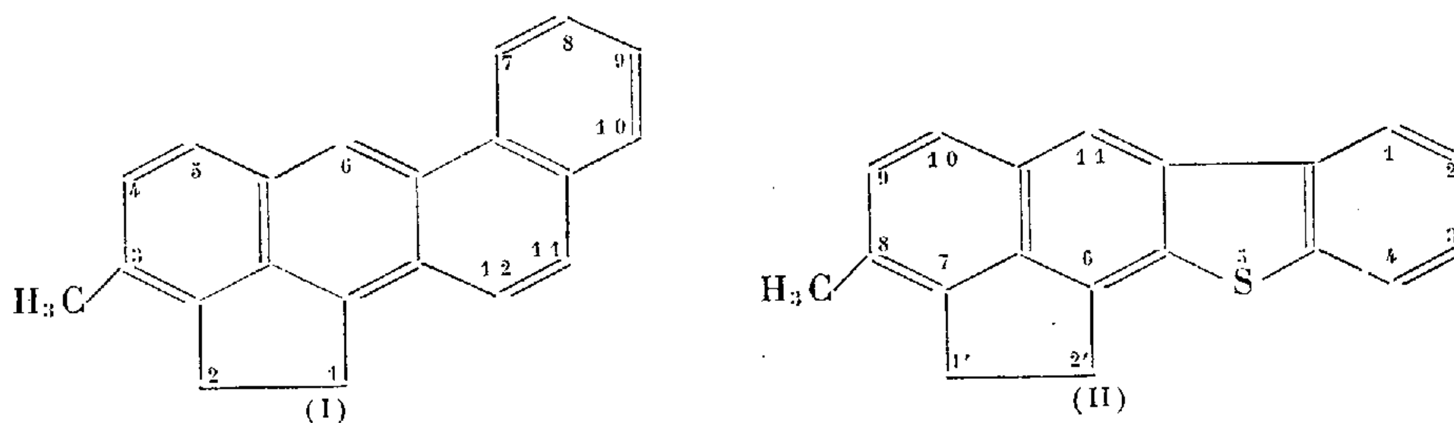
(5) W. FREUNDLICH et A. DECHANVRES, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 970.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un isostère soufré du méthyl-3-cholanthrène.* Note (*) de M. **Pierre Faller**, présentée par M. Marcel Delépine.

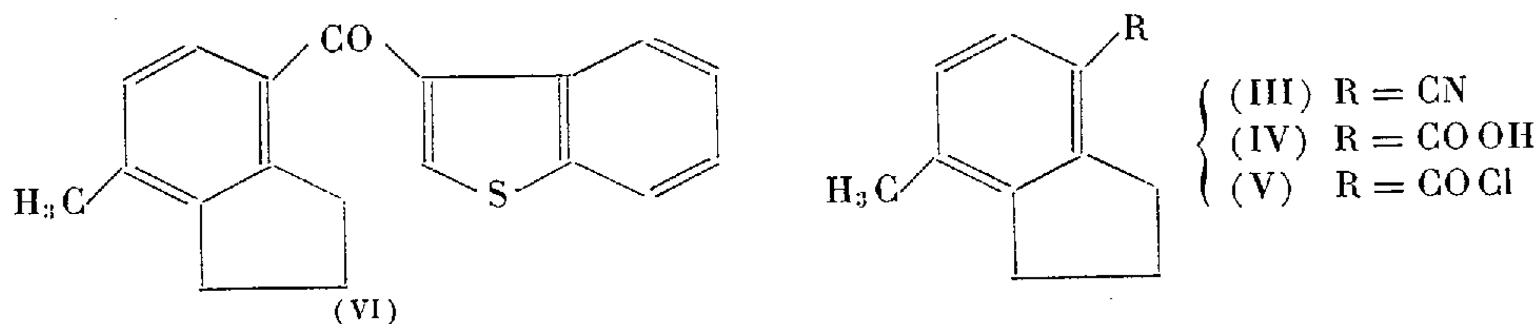
L'auteur a effectué la synthèse du méthyl-8 acé-1'.2' : 6.7 benzo-(*b*)-thiophanthrène au moyen de la réaction d'Elbs et étudié quelques propriétés de ce composé.

Les isostères soufrés du diméthyl-9.10 benzanthracène : le diméthyl-7.11-benzo-(*g*)-thiophanthrène [1] et le diméthyl-6.11-anthra-(1.2-*b*)-thiophène [2] ont été préparés et se sont révélés fortement cancérigènes. Par contre aucun des isostères soufrés possibles du méthyl-3 cholanthrène (I) n'ont été signalés dans la bibliographie.

Dans la présente Note nous décrivons la synthèse de l'un d'eux : le méthyl-8 acé-1'.2' : 6,7 benzo-(*b*)-thiophanthrène (II) [3].



Le méthyl-7 cyano-4 hydrindène (III), préparé au moyen de la technique de Cook et Worms [4], a été condensé avec le bromure de thianaphtényl-3 magnésium pour donner, après hydrolyse, le thianaphténoyl-3'.4 méthyl-7 hydrindène (VI).



La condensation, suivant Friedel-Crafts, du chlorure de l'acide méthyl-7 hydrindène-carboxylique-4 (IV) avec le thianaphtène, en CS_2 et avec $ClAl_3$, nous a donné un mélange de cétones dont nous n'avons pu, jusqu'à présent, isoler la cétone (III).

La pyrolyse de la cétone (VI), selon Elbs [5] effectuée à 390° pendant un temps assez court (15 à 20 mn) sous atmosphère d'azote, nous a permis d'obtenir le composé hétérocyclique (II) attendu, avec un rendement moyen de 30 % environ.

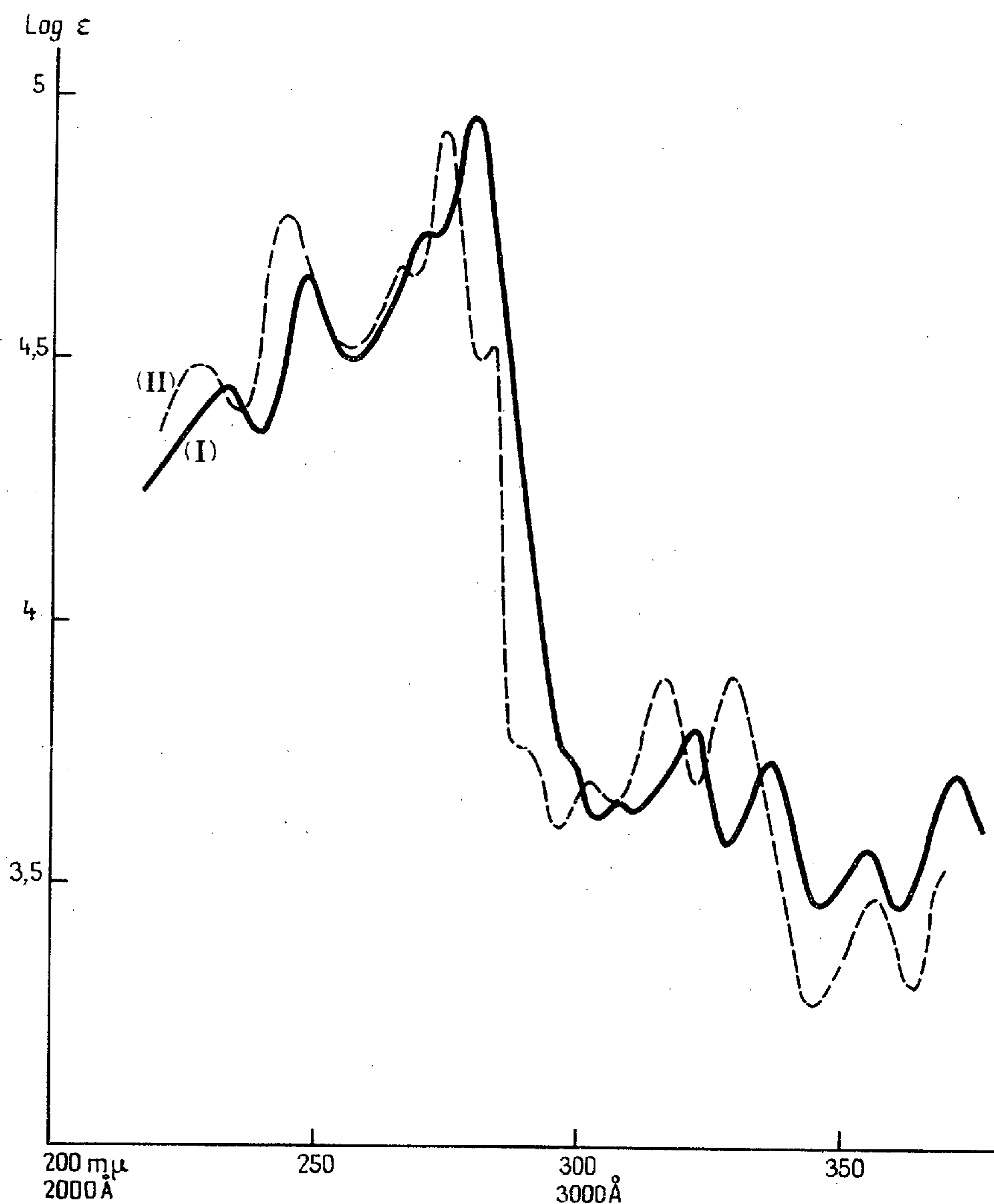
L'absorption ultraviolette de l'hétérocycle soufré substitué (II) a été étudiée et la courbe (I) obtenue est très proche de celle (II) du corps soufré fondamental, le benzo-(*b*)-thiophanthrène.

Nous poursuivons nos recherches dans ce domaine par la synthèse de dérivés diméthylés de l'acé-1'.2' : 6.7 benzo-(*b*)-thiophanthrène.

Description des composés nouveaux obtenus :

(III) méthyl-7 cyano-4 hydrindène ([4]), $\acute{E}_{18}$ 155°, cristaux incolores, F 71°,8; bibliographie ([4]) F 71°.

(IV) $C_{11}H_{12}O_2$, obtenu assez difficilement par saponification du nitrile précédent au moyen de la potasse hydroalcoolique, fines paillettes brillantes



Absorption ultraviolette :

(I) méthyl-8 acé-1'.2' : 6.7 benzo-(*b*)-thiophanthrène dans dioxane.

(II) benzo-(*b*)-thiophanthrène dans le méthylcyclohexane d'après E. G. G. WERNER, *Rec. Trav. Chim.*, 68, 1949, p. 522.

incolores (benzène) se sublimant très facilement par chauffage sous vide, F 229° (poids moléculaire par acidimétrie, calculé 176,21, trouvé 175,5). Amide de cet acide, $C_{11}H_{13}ON$, fines aiguilles incolores (alcool) F_{inst} 179° (N %, calculé 7,99, trouvé 7,93).

(V) $C_{11}H_{11}OCl$, obtenu par chauffage de l'acide (IV) en solution éthérée avec $SOCl_2$, paillettes brillantes incolores (éther de pétrole), F 36°.

(VI) $C_{19}H_{16}OS$, $É_{15}$ 258-263°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 102°,5 (S %, calculé 10,95, trouvé 11,05).

Dinitro-2.4 phénylhydrazone de cette cétone, $C_{25}H_{20}O_4N_4S$, cristaux rouge orangé (alcool), F_{inst} 223° (N %, calculé 11,42, trouvé 11,48).

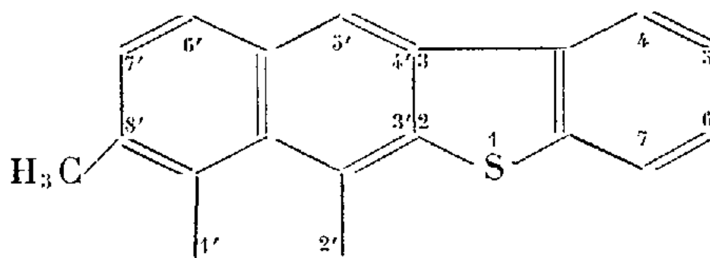
(II) $C_{19}H_{14}S$, paillettes jaune pâle (alcool), F_{inst} 190-190°,5 (S %, calculé 11,65, trouvé 11,68). Picrate de ce composé $C_{25}H_{17}O_7N_3S$, fines aiguilles brun foncé (alcool absolu), scindé en ses éléments constitutifs par recristallisations répétées dans l'alcool absolu, F_{inst} 179° (N %, calculé 8,35, trouvé 8,27).

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) R. B. Sandin et L. F. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3098.

(2) E. B. Hershberg et L. F. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2561.

(3) Nomenclature du *Ring Index*, n° 2502. D'après les dernières règles élaborées par la Commission de Nomenclature de Chimie organique de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée on devrait dénommer ce composé : méthyl-8' acénaphténo-3'.4'-2.3 benzo-(*b*)-thiophène :



Bull. Soc. Chim., 10, 1958, p. 1212 à 1268.

(4) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 1012.

(5) *Organic reactions*, 1, 1942, p. 129.

(*Laboratoire des Hydrocarbures, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

MINÉRALOGIE. — *Remarques sur la cristallisation du sulfure d'antimoine* Sb_2S_3 *par compression.* Note de M. **Jean Prouvost**, présentée par M. Jean Wyart.

Le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 se présente sous plusieurs formes : colorées et amorphes issues de préparations chimiques à froid, noires d'aspect métallique, considérées comme cristallisées par analogie avec la stibine. Par élévation de température dans des conditions que j'ai précisées par ailleurs (Jean Prouvost, 1960) [1], toutes ces variétés tendent vers l'état le plus stable qui est la forme orthorhombique.

Cependant Spring [2] pense qu'on peut amener les variétés amorphes sous forme cristallisée uniquement par compression.

Pour étudier ce phénomène, nous avons préparé du sulfure d'antimoine par précipitation par le sulfure d'ammonium $S(NH_4)_2$ d'une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine. Après lavage et séchage prolongé à froid, nous avons obtenu le précipité orangé de Sb_2S_3. Examiné aux rayons X, ce produit se présente comme parfaitement amorphe.

Une partie de ce précipité a alors été placée dans un moule sous la presse hydraulique avec laquelle nous avons exercé une pression de 1 500 kg/cm^2. Durant la compression, nous suivions la température du produit à l'aide d'un couple thermoélectrique placé au sein de la substance. Dès le début, le galvanomètre indique un échauffement, nous avons alors comprimé lentement pour que la chaleur se dissipe et ne risque pas de perturber le phénomène.

Après ces opérations, le produit initialement orangé est devenu noir et possède l'éclat métallique. Un fragment a été poli pour l'examen au microscope métallographique polarisant. En lumière naturelle comme entre nicols croisés, ce sulfure d'antimoine ne présente aucun caractère des corps cristallisés et l'on observe des réflexions internes rouge vif. Un autre fragment est pulvérisé pour l'examen aux rayons X, mais alors que la couleur de poudre de la stibine est noire, celle du produit préparé est brunâtre. Son diagramme ne présente aucune raie permettant de déceler la phase cristallisée. Par contre, après avoir porté ce corps à une température supérieure au point de transformation, c'est-à-dire 270°, nous retrouvons tous les caractères de la stibine naturelle et le diagramme de rayons X est identique à ceux obtenus avec le minéral. L'examen optique confirme ces propriétés et en particulier, entre nicols croisés, on observe un agrégat de grains d'orientation différente et dont les dimensions sont de l'ordre de 0,5/100e de millimètre. Notons qu'une élévation de température plus faible du produit comprimé entraîne une transformation partielle comme nous l'avions remarqué pour les précipités. Nous avons pu obtenir et examiner au microscope des préparations dans lesquelles

on observe juxtaposées, la partie cristalline et la partie amorphe. En lumière naturelle, ces deux phases se distinguent par la différence de leur pouvoir réflecteur, des mesures comparatives ont montré qu'il est de l'ordre de la moitié du pouvoir réflecteur moyen de la stibine et que sa variation en fonction de la longueur d'onde est du même ordre. Bien entendu entre nicols croisés on différentie les phases encore plus aisément.

Le trisulfure d'antimoine comprimé malgré un changement d'aspect total et l'apparition de l'éclat métallique paraît donc amorphe, la forme cristalline ne s'obtenant que par élévation de température.

Des mesures de densité viennent à l'appui de cette hypothèse. Nous avons trouvé pour le précipité orangé que nous avons préparé une densité maximale de 3,3. Le produit noir obtenu par compression conduit à une valeur analogue (après avoir pris la précaution de le broyer convenablement), tandis qu'après élévation de température nous atteignons une valeur nettement plus élevée 4,6 comparable à celle de la stibine.

Les propriétés du précipité comprimé à froid sont à rapprocher de celles du minéral métastibnite signalé dès 1888 à Steamboat Springs dans le Nevada et surtout à la Mine Socavon en Bolivie.

G. M. Schwarts (1932) ([3]) en a fait la synthèse, mais le mode opératoire utilisé (il y a eu élévation de température) a probablement conduit à la forme cristallisée. Nous avons étudié un échantillon de Sacavon provenant de la collection de l'École des Mines; sa densité qui est de 4,4 laisse penser que ce produit est presque entièrement à l'état cristallin. L'examen optique montre effectivement qu'il est en grande partie cristallisé, mais certaines plages apparaissent entre nicols croisés avec les teintes rouges de la variété amorphe. Un diagramme de rayons X effectué avec de la poudre prélevée dans ces régions ne laisse apercevoir que de très faibles raies, par contre, après élévation de température jusqu'à 270°, nous retrouvons le diagramme de la stibine. Le produit naturel se comporte donc tout à fait comme celui que nous avons préparé.

([1]) J. Prouvost, *C. R. du Congrès des Sociétés savantes*, Chambéry, 1960 (sous presse); *Bull. Soc. Fr. Min.*, 83, 1960, p. 238.

([2]) Spring, *Ber. deuts. chem. Ges.*, 1883, p. 999.

([3]) G. M. Schwartz, *Am. Min.*, 17, 1932, p. 478.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence dans les cristaux ioniques de charges électriques le long des plans de glissement.* Note de MM. **Henri Saucier** et **Claude Dupuy**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous sommes partis de l'hypothèse suivante : dans les cristaux ioniques l'existence de dislocations entraîne nécessairement une perturbation dans le champ électrique régnant à l'intérieur du cristal. Lorsque la déformation d'un cristal produit des glissements, un grand nombre de dislocations vont s'accumuler dans leurs plans. En surface, des charges électriques peuvent apparaître aux points d'émergence de ces dislocations, qui sont situées le long des lignes de glissement.

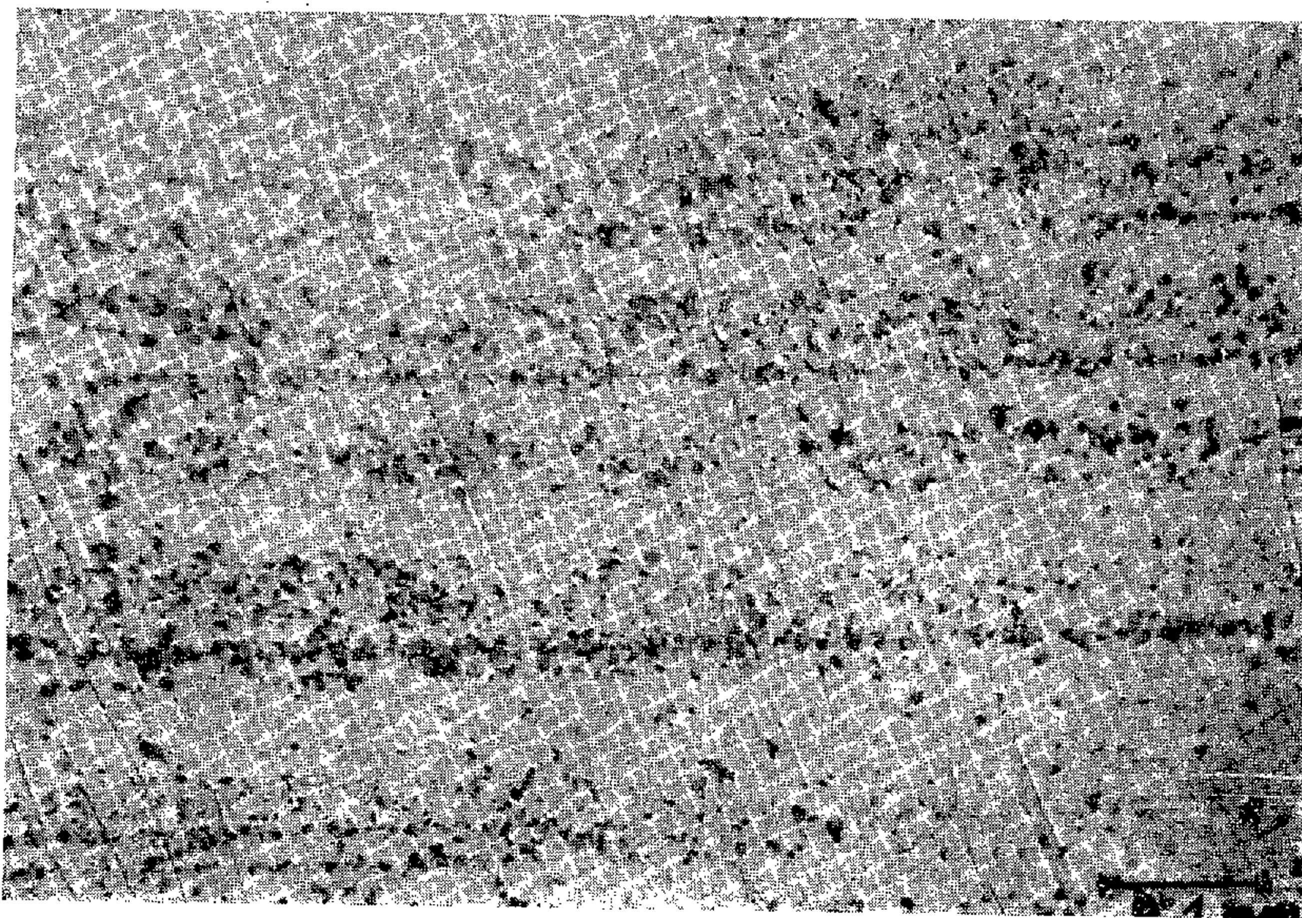


Fig. 1.

Pour mettre en évidence ces charges électriques nous avons pensé à un procédé inspiré de celui utilisé par J.-J. Trillat et L. Tertian [1], pour enregistrer les diagrammes de diffraction électronique. Mais nous opérions sur des cristaux de magnésie qui présentaient dans l'atmosphère une conductivité superficielle notable. Pour éviter l'humidité ambiante, nous clivons dans du pétrole lampant un cristal de MgO qui est ensuite placé dans une cuve en verre, contenant une suspension de carbone dans le pétrole. Nous avons vérifié la charge positive de ces particules signalée par K. A. Metcalfe et R. J. Wright [2] qui ont utilisé cette suspension en xérographie. L'éprouvette est alors soumise à un effort de compression

(non mesuré, mais de l'ordre de 10 kg/mm²), à l'aide d'une presse à vis agissant par l'intermédiaire d'une mâchoire isolante. Après un temps de latence d'environ 1 mn on observe la fixation de particules de carbone suivant les lignes de glissement (*fig.* 1). Ces particules se fixent indifféremment sur toutes les lignes de glissement, que leur vecteur glissement soit situé dans la face observée ou non. Il semble donc que le caractère vis ou coin des dislocations n'intervienne pas.

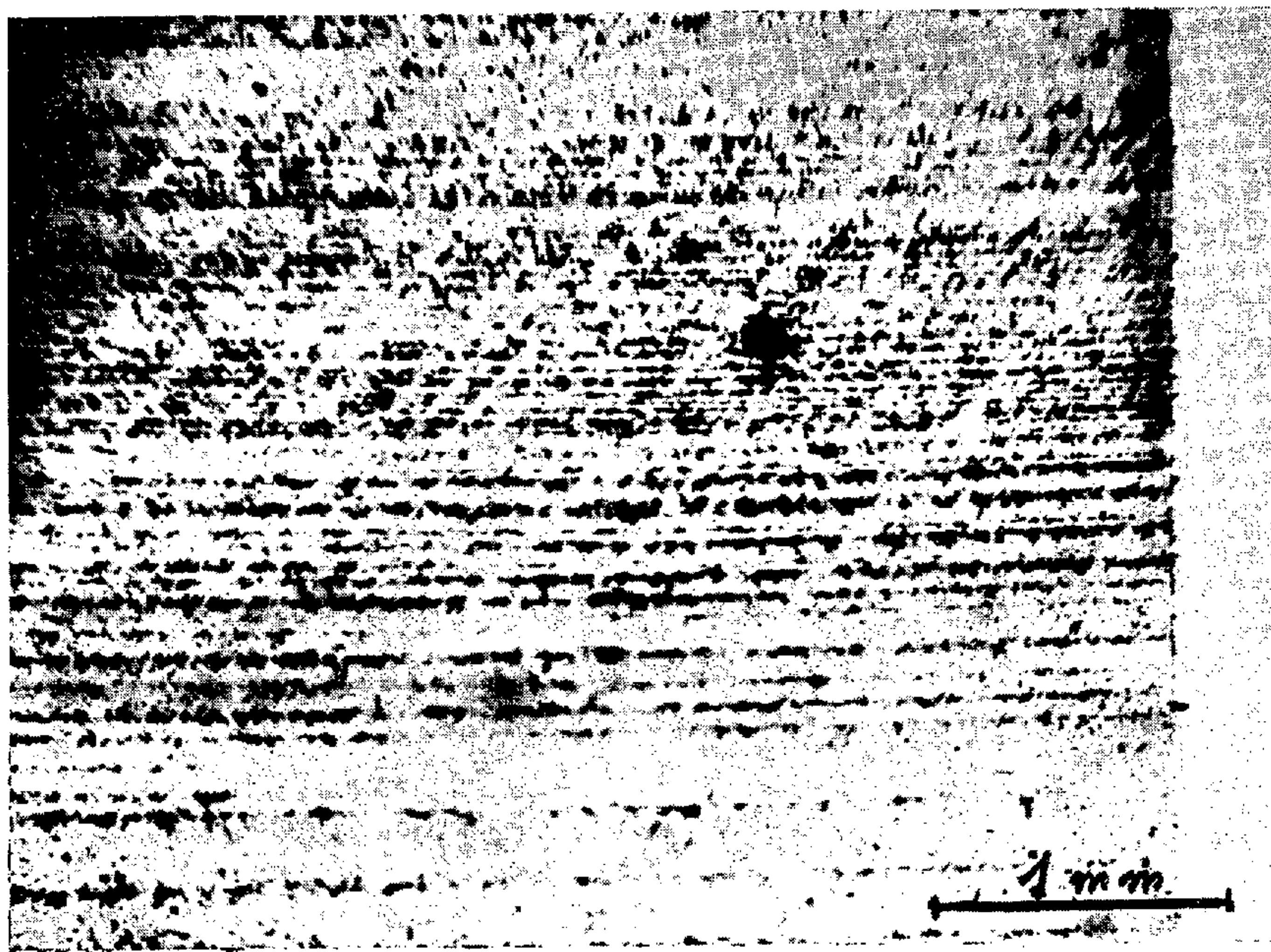


Fig. 2.

L'observation peut se faire pendant la déformation à l'aide d'un microscope à axe horizontal, visant à travers la paroi de la cuve. Elle peut se faire aussi sur l'éprouvette sortie de la cuve et séchée. Les phénomènes sont identiques si l'on remplace le carbone par du talc, chargé négativement. Si l'expérience est répétée sur des cristaux de magnésie clivés à l'air libre, les particules ne viennent pas se fixer sur les lignes de glissement obtenues, ce qui confirme l'importance du rôle joué par l'humidité.

D'autres expériences ont été faites sur le fluorure de lithium. Dans ce cas il n'existe pas de temps de latence, et au cours de la déformation on voit les particules de carbone, attirées par les lignes de glissement, venir s'y fixer. Des essais ont été effectués avec d'autres cristaux, dans la même suspension de carbone dans le pétrole. K Br a donné des résultats aussi bons que LiF. Pour CaF_2 et KCl les résultats sont comparables à ceux obtenus avec Mg O. Plusieurs essais effectués avec CO_3Ca (calcite) et NaCl ont été infructueux.

Nous avons ensuite remplacé le pétrole par l'essence de térébenthine.

Cette fois les particules de carbone sont venues se fixer sur les lignes de glissement du cristal de NaCl déformé. Avec LiF les résultats sont les mêmes que dans le pétrole.

D'autre part, pour pouvoir utiliser la méthode de J.-J. Trillat et L. Tertian sous sa forme primitive, nous avons opéré dans une boîte à gants dont l'humidité avait été absorbée par de la potasse puis par de l'anhydride phosphorique. L'échantillon était clivé dans la boîte à gants, déformé, puis saupoudré à l'aide d'un lance-poudre, avec de la cendre de cigarette. On observe sur LiF les mêmes alignements que dans le pétrole ou l'essence de térébenthine. Mais une différence importante est à signaler : les glissements dont le vecteur est parallèle à la face observée apparaissent sous forme de lignes blanches. Sur la figure 2 représentant la face (100), les alignements horizontaux des particules de carbone sont dirigés suivant [010] et correspondent aux glissements (101) et ($\bar{1}$01). A 45° on distingue des lignes orientées suivant [011], le long desquelles la précipitation a été interrompue. Elles correspondent aux glissements (0$\bar{1}$1) dont le vecteur est dirigé dans le plan de la figure.

Conclusion. — La correspondance entre les alignements des particules chargées et les lignes de glissement est évidente. Leur correspondance avec les points d'émergence des dislocations paraît très probable; des expériences sont en cours pour l'établir de façon certaine. Si elles sont satisfaisantes on aura là une méthode simple pour mettre en évidence les dislocations à la surface des cristaux ioniques, au cours de leur déformation, et ceci sans traumatiser le cristal. On notera que ce sont uniquement les dislocations actives qu'on peut ainsi espérer révéler. Celles marquant par exemple les limites des sous-joints n'apparaissent pas. Les expériences de contrôle faites sur un cristal avant déformation ont en effet révélé que très peu de particules venaient adhérer sur le cristal et ceci de façon incohérente, sans relation avec des limites de sous-joints non plus qu'avec des rivières.

(1) J.-J. Trillat et L. Tertian, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 1959, p. 56-60.
(2) K. A. Metcalfe et R. J. Wright, *J. Scient. Instr.*, 33, 1956, p. 194.

(*Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *Sur le socle paléozoïque du massif d'Igounce (Basses-Pyrénées); découverte du Dévonien supérieur.* Note (*) de M. **Marcel Casteras**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif d'Igounce, traversé par la vallée du Saison au Sud de Tardets, est l'un des massifs primaires basques qui s'alignent sur le prolongement occidental du diverticule frontal de la zone axiale individualisé au Nord du synclinal des Eaux-Chaudes.

La première édition de la Feuille de Mauléon de la Carte géologique au 1/80 000e, œuvre de Fournier, indiquait dans le massif d'Igounce un socle d'âge exclusivement carbonifère (Viséen et Stéphanien), surmonté d'une couverture discordante très développée de poudingues attribués au Permo-Trias, ceux-ci supportant des lambeaux exigus de calcaires cénomaniens.

En fait, le Permien (grès argileux, argilolites et schistes rouges) ne se rencontre que de façon sporadique. Le Trias inférieur forme des affleurements, tantôt limités, tantôt plus vastes (pics d'Arboty, de Lagorre et d'Issarbe, ravin de Sustoqui), de poudingues à galets quartziteux, associés à des grès et psammites roses. De plus, à la suite de l'attribution au Crétacé faite par P. Lamare des poudingues très abondants dans la couverture du massif voisin de Mendibelza, j'ai établi que les poudingues et brèches polygéniques de teinte foncée qui forment une grande partie de la couverture du massif d'Igounce (bois de Jaura, bois d'Etchelu, pic d'Igounce) sont du même type « poudingues de Mendibelza » et je les ai rapportés au Cénomanien (1).

Ces poudingues de Mendibelza sont associés, non seulement à des calcaires zoogènes cénomaniens, à Polypiers et Lithothamniées, mais aussi à un Flysch schisto-gréseux, auquel ils peuvent passer latéralement.

Pour ce qui est des affleurements calcaires je préciserai en avoir signalé un certain nombre (Ouest et Nord du bois d'Etchelu, Berrieix, haut ravin de Sustoqui, abords du pic d'Igounce) qui n'étaient pas connus, ou avaient été confondus par Fournier avec des calcaires viséens.

Quant au Flysch schisto-gréseux crétacé j'indiquerai qu'il a été localement confondu avec le Carbonifère. Généralement azoïque, ce Flysch comporte par place des grès à plantes. Or ces empreintes, toujours très frustes, avaient été rapportées au Stéphanien par assimilation avec la flore d'Hosta et de la haute Bidouze.

Cependant dès 1957 j'avais soumis au Professeur P. Corsin un certain nombre d'échantillons de ces grès à plantes et il y avait reconnu : provenant du gisement du ruisseau d'Aureye, près de la Mouline, un cône et un fragment de rameau d'*Araucarites* sp., accompagnés d'*Equisetites* sp. et de fins rameaux de Conifères; provenant du gisement d'Etchecopar, au Nord de Larrau, *Equisetum* sp., des écailles de Conifères, des pinnules

de Fougères : cf. *Laccopteris* Presl. = *Microdycton* Saporta; provenant du gisement de Baralçague, au Sud de Haux, une Fougère cf. *Ctenopteris* (Nilsonniale). Ces végétaux, le dernier d'ailleurs associé à des articles de Pentacrines, sont certainement d'âge secondaire, au moins jurassiques. Une partie de ce qui avait été attribué au Carbonifère est donc à rapporter au Flysch crétacé.

Ainsi la couverture cénomanienne qui comprend à la fois les poudingues de Mendibelza, les calcaires à Lithothamniées et le Flysch schisto-gréseux à plantes, présente, à la surface du massif d'Igounce, une vaste extension.

Loin de moi cependant l'idée de m'associer à l'opinion de G. Viers [2] qui, allant jusqu'à condamner l'expression de « massif primaire » d'Igounce, n'y voit que fosse crétacée et n'y admet l'existence de terrains paléozoïques que, soit sous la forme d'éléments emballés dans les brèches crétacées et de klippes sédimentaires, soit sous la forme d'extrusions mises en place lors de la sédimentation crétacée.

Je pense, au contraire, qu'il en est du massif d'Igounce comme du massif de Mendibelza. Le socle paléozoïque y affleure, sous la couverture permo-triasique et crétacée, en un certain nombre de boutonnières, plus ou moins vastes, distribuées à la faveur de culminations axiales.

Au nombre de ces affleurements du socle je citerai :

— sur le front du massif, au Sud de Haux, les calcaires celluleux, nettement griotteux, du mont Soguia;

— au Sud de Licq-Athérey, à la limite occidentale du bois d'Harribelsette, se poursuivant sur plus de 100 m dans le chemin d'accès aux Bains du Teinturier, les lydiennes à nodules phosphatés du Viséen, surmontant de vastes affleurements de calcaires amygdalins;

— au Sud du pont de Bilho et du ravin de Sustoqui, en travers du gave de Sainte-Engrace, ouverte sous la couverture de poudingues de Mendibelza, la vaste boutonnière où alternent plusieurs barres de calcaires griottes et de quartzites, associés à une bande de lydiennes;

— sur le versant méridional du pic d'Igounce les multiples barres, subverticales et orientées Sud-Ouest-Nord-Est, de calcaires, de dolomies, de quartzites et de lydiennes qui se succèdent dans les pentes surmontant le chemin d'Arhondo à Goaillar jusqu'aux abords du col de Lacurde; elles s'enfoncent au Nord sous les poudingues cénomaniens discordants;

— les grès dans lesquels est entaillée la gorge du gave de Larrau, en face du bois Ascaray, à 2 km en aval du pont de Longibar.

Apparaissant en boutonnière sous les poudingues de Mendibelza, ce dernier affleurement mérite une mention toute spéciale. En effet, contrairement aux autres précités, faits de terrains généralement azoïques et caractérisés par leur seul faciès, il s'agit ici de couches bien datées par des fossiles. Sur 600 m de long la route de Larrau recoupe, sur la rive gauche du gave, des grès quartzites en bancs très redressés, admettant par place des intercalations bréchiques. J'y ai découvert, voici déjà trois ans, plu-

sieurs gîtes de fossiles. Le plus riche, exactement en face de la borne hectométrique 8, entre les km 11 et 12, montre un grès pétri de *Spirifer* que Mgr. Delépine ([3]) avait bien voulu déterminer et qu'il attribua à *Spirifer verneuili* Murch. Les *Spirifer* sont associés à quelques Polypiers que Mlle Le Maître vient d'étudier, les rapportant aux genres *Phillipsastræa* et *Hexagonaria*. A environ 100 m plus au Nord les mêmes grès contiennent les mêmes *Spirifer*, tandis que certains bancs voisins montrent des empreintes de Gastropodes, où Mlle Le Maître a reconnu *Murchisonia* cf. *bigranulosa* Arch. et Vern., *Pleurotomaria* sp., *Loxonema* sp.

La découverte de ces grès à *Spirifer verneuili* apporte ainsi la preuve de l'existence du Dévonien supérieur dans le massif d'Igounce, alors que ce sous-système n'y avait jamais été reconnu.

Il est par ailleurs intéressant de constater que ce Dévonien supérieur présente ici un faciès de grès à *Spirifer* qui est propre aux Pyrénées occidentales. C'est dans des couches de faciès comparable, grès et grauwackes associés à des grès bréchoïdes, que MM. Dubar et Laverdière ont découvert ([4]) les belles faunes de la vallée du Lauribar (socle du massif de Mendibelza) au Sud de Lecumberry et au Sud du Pic de Béhorléguy. A l'Est du massif d'Igounce ce même faciès gréseux se retrouve encore dans la haute vallée d'Aspe (région de Lescun et de Cette-Eygun) et dans la vallée du Brousset (Caillou-de-Soques), où M. Mirouse mettait récemment en évidence ([5]) le développement de séries gréseuses à *Sp. verneuili* entre les calcaires à Polypiers du Dévonien moyen et les calcaires amygdalins et griottes du Dévonien terminal sous les lydiennes viséennes. Ce n'est que plus à l'Est que le Dévonien supérieur, notamment représenté par les griottes à Clyménies, devient exclusivement calcaire.

(*) Séance du 6 février 1961.

([1]) M. Casteras, *XIXe Congrès géologique international*, Alger, 1952, sect. XIII, fasc. XIV, p. 143.

([2]) G. Viers, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 6, 1956, p. 713.

([3]) Mgr. Delépine, M. P. Corsin et Mlle Le Maître ont bien voulu déterminer mes fossiles.

([4]) G. Dubar et J. W. Laverdière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 28, 1928, p. 395.

([5]) R. Mirouse, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, no 2, février 1960, p. 31.

GÉOPHYSIQUE. — *Rigidité du Noyau et dualité des ondes sismiques qui s'y propagent.* Note de M. **Louis Cagniard**, transmise par M. André Danjon.

Du fait qu'une « double couche » électrique s'interpose entre Manteau et Noyau, les équations de passage ne sont pas du tout les mêmes que si ces deux milieux se trouvaient directement en contact. De là résulte l'allure paradoxale de la propagation des ondes sismiques au travers du Noyau. En réalité le Noyau est rigide et les ondes K sont distorsionnelles. Les ondes de condensation se propageant dans le Noyau donnent naissance aux émergences qu'on a tort d'imputer à une diffraction des ondes P.

J'ai proposé une explication d'ensemble du Magnétisme terrestre, de ses variations aléatoires et de ses variations séculaires, fondée sur la seule hypothèse de la présence, entre le Noyau et le Manteau, d'une « double couche » électrique relativement mince [1]. La conductibilité électrique, à l'intérieur de la couche, dépasse sans doute de loin la conductibilité du cuivre. Le champ magnétique est petit, de l'ordre de l'œrsted, dans le Noyau comme dans le Manteau. Mais, dans la couche, il dépasse sans doute de loin le millier d'œrsteds. Il est tangent à la couche, dirigé du Nord vers le Sud suivant les méridiens géographiques.

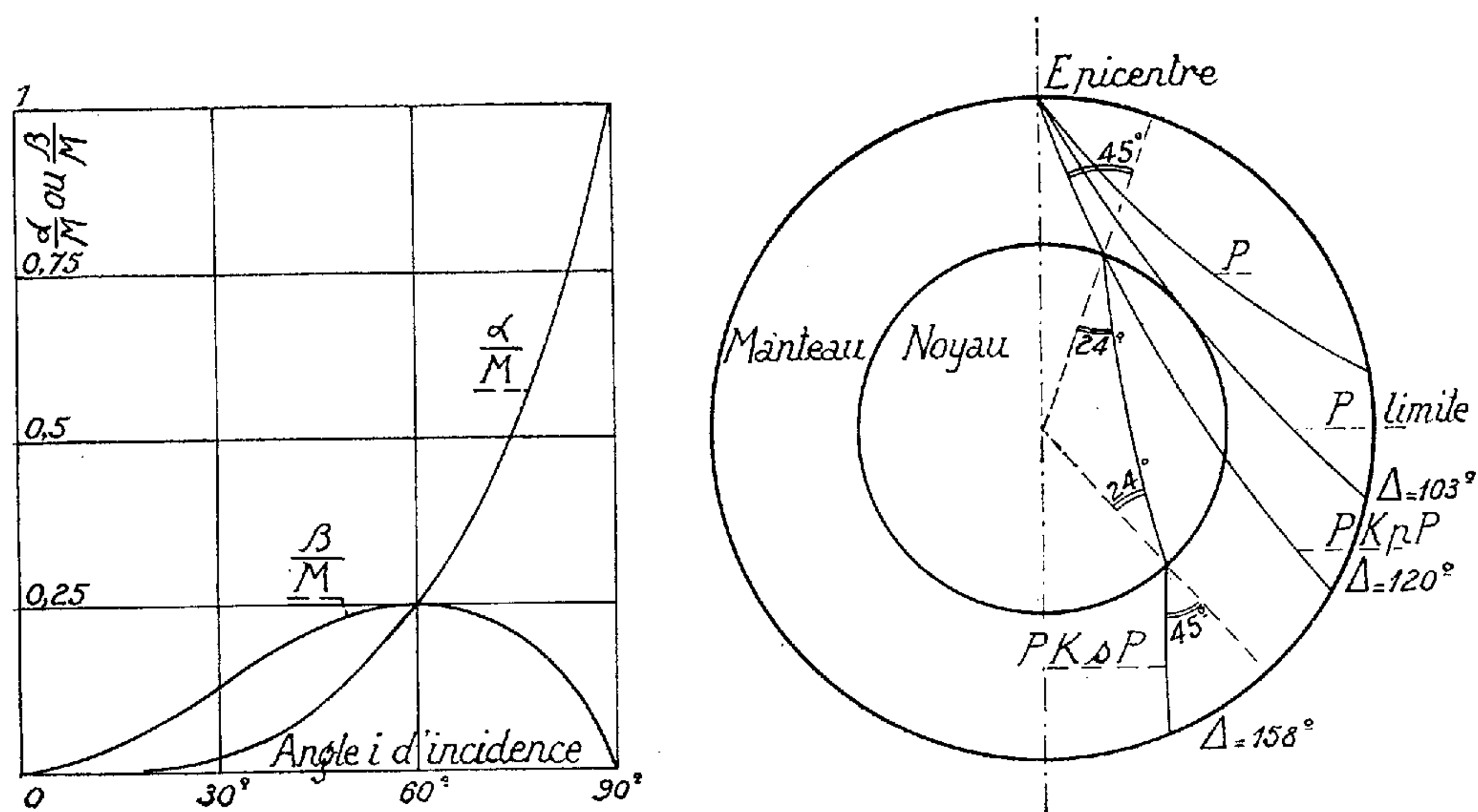
Or, dans un milieu doué d'une conductibilité σ et placé dans un champ magnétique H, les vibrations mécaniques s'accompagnent de courants induits, donc de forces « laplaciennes » qui s'ajoutent aux forces élastiques. Le mode de propagation habituel d'une onde élastique s'en trouve plus ou moins affecté. Les courants de Foucault, notamment, provoquent un amortissement proportionnel à σH^2 [2].

A supposer une vibration mécanique *radiale* à l'intérieur de la couche de transition, les courants induits, du fait qu'ils seraient *tangentiels*, auraient une intensité énorme. L'amortissement serait quasiment infini. La composante radiale d'une vibration mécanique ne peut donc qu'être nulle. Par contre, si la vibration est tangentielle, le champ électrique d'induction est radial et n'engendre pas de courants induits car ces courants ne sauraient se fermer ni dans le Manteau ni dans le Noyau, dont la conductibilité est infime par rapport à celle de la couche.

Quand deux solides sont en contact direct, les conditions aux limites expriment la continuité des composantes radiales et tangentielles, de l'élongation comme de la tension relative à l'intersurface. Si ces deux solides sont séparés par la couche de transition, mince, dont il vient d'être question, les conditions aux limites doivent exprimer la continuité des seules composantes tangentielles de l'élongation et de la tension, mais il faut, en outre, que la composante radiale de l'élongation s'annule sur l'intersurface, dans le premier milieu comme dans le second.

La présente théorie n'a pas été construite pour expliquer le caractère paradoxal de la propagation des ondes sismiques dans le Noyau, mais pour rendre compte du Magnétisme terrestre. Initialement, elle ne présupposait rien quant aux propriétés élastiques du Globe. On vient pourtant de constater qu'elle a des implications sismologiques; elle serait fausse si elle ne pouvait pas s'accorder avec les données expérimentales de la sismologie.

C'est pour réaliser cet accord qu'*il faut* admettre la rigidité du Noyau. Des ondes de distorsion peuvent s'y propager suivant le mode habituel,



aussi bien que des ondes de condensation. Je désigne les premières par K*s* et je les identifie aux K des sismologues. Je désigne les secondes par K*p*. Étant donné que la vitesse des K, à leur entrée dans le Noyau, ne surpasse que de fort peu celle des S à la base du Manteau, je simplifierai les calculs d'amplitudes sans altérer sensiblement le résultat en admettant qu'il n'y a de discontinuité de vitesse, ni entre les S et les K*s*, ni entre les P et les K*p*. Par ailleurs, je poserai que les P sont $\sqrt{3}$ fois plus rapides que les S.

Un rayon incident fournit deux réfractés, K*p* et K*s* qui, incurvés par effet de mirage, atteignent une seconde fois l'intersurface sous une incidence égale au premier angle de réfraction. Les deux réfractions successives, en ce qui les concerne exclusivement, indépendamment de toute autre considération, équivalent donc au franchissement d'une lame à faces parallèles. Pour se former une opinion valable sur le rapport des amplitudes des ondes émergentes, PK*p*P et PK*s*P par exemple, il est donc essentiel de calculer lesdits rapports, en fonction de l'angle i d'incidence, dans le cas d'une lame à faces parallèles qu'on supposera évidemment traversée

par une onde plane. En prenant pour unité l'amplitude de l'onde P incidente, les amplitudes respectives α et β des PKpP et des PKsP sont :

$$\alpha = \mathrm{M}\left(\frac{1-\cos 2i}{1-\cos 2i+\sqrt{2(5+\cos 2i)}\cos i}\right)^2$$

$$\beta = \mathrm{M}\frac{\sqrt{2(5+\cos 2i)}\,(1-\cos 2i)\cos i}{\left[1-\cos 2i+\sqrt{2(5+\cos 2i)}\cos i\right]^2} \qquad \mathrm{M}=\frac{4\rho_1\rho_2}{(\rho_1+\rho_2)^2}.$$

Le facteur M ne dépend que du rapport des densités ρ_1 et ρ_2. Il n'est guère inférieur à l'unité. La figure de gauche représente α/M et β/M en fonction de l'incidence i. La figure de droite montre l'emplacement approximatif des émergences des PKpP et des PKsP correspondant à une même incidence de 45°. En se rappelant, de surcroît, que le Noyau se comporte comme une lentille convergente à l'égard des PKsP, divergente à l'égard des PKpP, ce qui renforce l'amplitude des premières, réduisant celle des secondes, on saisit immédiatement pourquoi les PKpP ne sont pas observables aux antipodes de l'épicentre. Par contre, en conformité complète avec l'expérience, on doit s'attendre à pouvoir constater leurs émergences jusqu'à des distances épicentrales Δ de 120°, et même un peu plus grandes encore comme certains sismologues le disent. L'explication classique et purement verbale invoque la diffraction des P au-delà de l' « ombre » du Noyau (Δ = 103°). Faut-il dire que cette soi-disant diffraction, appréciable encore à 2 000 km ou davantage de la ligne d'ombre, a toujours laissé quelque peu sceptiques bon nombre de sismologues ?

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1142 et 2053; 252, 1961, p. 148.

(2) Il y a huit ans, j'attirais l'attention sur ces phénomènes, que d'autres nommèrent depuis « magnéto-élastiques » (*Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1705). Il s'agissait d'ondes planes en milieu illimité. Bien qu'à l'époque mes idées sur l'origine du Magnétisme terrestre fussent encore bien hésitantes, et assez différentes de ce qu'elles sont devenues, j'étais déjà persuadé que la magnétoélasticité jouait un rôle essentiel en sismologie. L. Knopoff (*J. Geoph. Research*, 60, 1955, p. 441) et A. Baños (*Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 300), d'accord avec moi quant aux résultats mathématiques, estimaient au contraire que σ et H étaient trop petits dans le Noyau pour que la propagation des ondes sismiques se trouvât sensiblement modifiée.

SÉISMO-GÉOLOGIE. — *Discontinuité du bruit de fond séismique sur les failles bordières de la Limagne.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Carron** et **Philippe Nozières**, présentée par M. Francis Perrin.

L'amplitude du bruit de fond séismique décroît brutalement lorsqu'on passe du bassin sédimentaire au socle granitique. On note une légère remontée à l'aplomb des failles.

Dans une Note récente [1], nous avons étudié les variations du bruit de fond séismique en fonction de l'épaisseur de la série sédimentaire. Le présent travail nous a permis d'aborder le problème des failles normales qui représentent les plus simples des structures tectoniques. Les caractéristiques des différentes stations sont groupées dans le tableau ci-dessous. Les enregistrements ont été effectués à l'aide de séismographes de haute sensibilité mis au point par le Service de Détection du Commissariat à l'Énergie Atomique et opérant dans la gamme de 1 c/s.

Station n°	Situation.		Fréquence (c/s).
1	$0^{g},756$ E	$51^{g},062$ N	1,4
2	0,808 E	51,063 N	1,4
3	0,850 E	51,044 N	2,4
4	0,912 E	51,022 N	2
5	1,200 E	51,110 N	1,5
6	1,229 E	51,108 N	2
7	1,312 E	51,102 N	1,4
8	1,325 E	51,096 N	1,2
9	1,387 E	51,113 N	1

La Limagne constitue un bassin d'effondrement typique où le jeu des grandes failles bordières a amené l'accumulation de séries détritiques et lagunaires d'âge Oligocène, au milieu d'une région de socle essentiellement granitique.

La figure 1 est relative à la bordure occidentale de ce sillon, aux environs de Riom, où l'on sait que la subsidence a été la plus forte. L'Oligocène y atteint en effet plus de 2 000 m, comme ont pu nous le préciser les services de la Régie Autonome des Pétroles. On remarque la discontinuité brutale de l'amplitude du bruit de fond, qui passe en quelques kilomètres de 360 Å sur le sédimentaire à 60 Å sur le socle. La réflexion des ondes à l'interface sédiments-granite paraît donc presque parfaite.

Les résultats sont moins nets au contact des monts du Forez (*fig.* 2), mais la discontinuité reste toujours visible. Nous ne possédons pas de données géologiques précises à l'Est du point 5, où il n'y a plus que 800 m de sédiments, mais de toute façon le rejet total est nettement moins important dans cette région. Une dyssymétrie analogue entre les deux

bordures apparaît sur les cartes gravimétriques du Bureau de Recherches géologiques et Minières, où la variation d'anomalie est beaucoup plus progressive à l'Est qu'à l'Ouest.

Sur les deux bordures granitiques les caractéristiques du bruit de fond sont du même ordre qu'en d'autres régions de socle précédemment étudiées (Limousin, Morvan, Normandie). On peut remarquer cependant une légère augmentation d'amplitude à l'approche immédiate des failles, qu'il faut peut-être rapporter aux ondes évanescentes produites lors de la réflexion sédiments-granite.

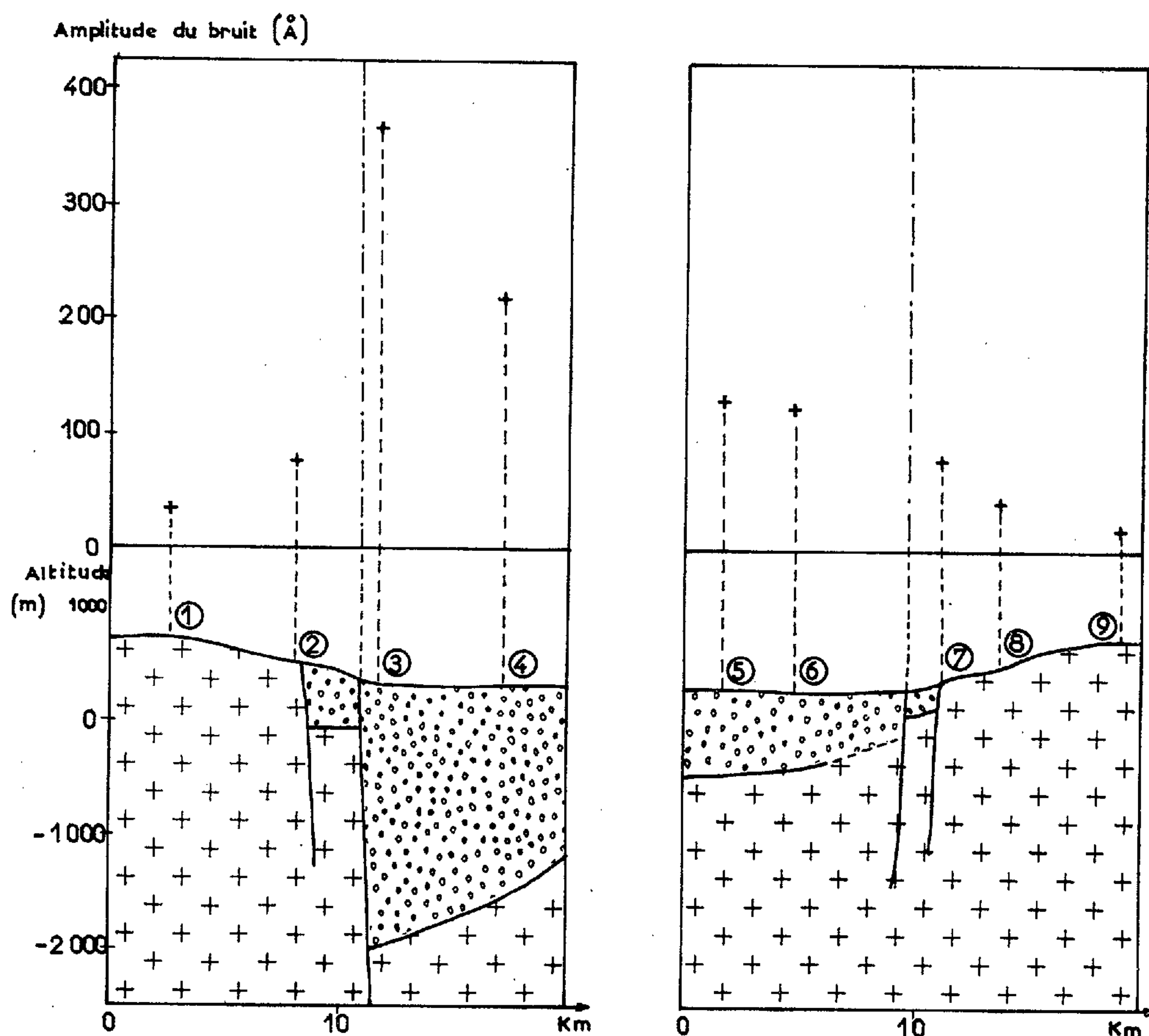


Fig. 1. Fig. 2.

Amplitude du bruit de fond séismique en fonction de la position par rapport à la faille. Les chiffres cerclés repèrent les stations (*voir* tableau).

Par contre, si l'amplitude du bruit en Limagne reste bien proportionnelle à la puissance de la série sédimentaire, comme nous l'avons signalé antérieurement, elle y est environ trois fois plus forte, à épaisseur égale, que dans le cas du bassin parisien.

L'origine de cet écart est encore incertaine, et l'on peut avancer plusieurs hypothèses :

— les formations oligocènes de Limagne sont sans doute sujettes à des tassements plus importants que les séries secondaires qui forment le début des auréoles du bassin parisien;

— les réflexions successives sur les deux bordures peuvent concentrer l'énergie d'agitation, et la Limagne fonctionne peut-être comme un « guide d'onde » séismique;

— enfin l'activité tectonique, essentiellement Oligocène, a persisté en s'affaiblissant au Pliocène et même au Quaternaire ancien puisqu'elle affecte encore le basalte des Plateaux d'une manière visible. Elle donne peut-être une agitation sensible au niveau des failles.

L'état actuel de nos expériences ne permet pas de choisir entre ces possibilités, ou plutôt de fixer leur importance relative, car elles ne s'excluent pas mutuellement. Une étude plus approfondie apportera sans doute de nouveaux renseignements sur les propriétés dynamiques de ce bassin sédimentaire et sur la propagation des ondes séismiques.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) J.-P. CARRON et PH. NOZIÈRES, *Comptes rendus*, 251, 1960, p, 3019.

(*Laboratoire de Géologie*
et *Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Quelques solutions simples du problème d'Ekman illustrant l'intensification Ouest des courants océaniques.* Note (*) de M. **Bernard Saint-Guily**, transmise par M. Joseph Pérès.

Le problème d'Ekman traduit sous une forme simple l'intensification Ouest des courants océaniques. Quelques solutions analytiques, parmi lesquelles un schéma du courant des Aiguilles, le montrent clairement.

Le problème d'Ekman convenablement posé peut prendre la forme d'un problème de Dirichlet qu'il est facile de résoudre explicitement pour des domaines et des conditions simples ([1]). En effet, avec les hypothèses d'un mouvement lent linéarisé et permanent, d'un paramètre de Coriolis fonction linéaire de la latitude, d'un facteur de turbulence et d'une profondeur constantes, le problème d'Ekman revient à trouver une fonction de courant $\Psi(x, y)$, solution du système

$$(1) \qquad \Delta\Psi + \gamma\frac{\partial\Psi}{\partial x} = \mathrm{R}, \qquad \Psi|_c = 0.$$

Le second membre $\mathrm{R}(x, y)$ traduit l'action du vent ou d'un champ de puits et de sources, c désigne le contour du domaine considéré, γ un paramètre sans dimension caractéristique du mouvement, et Ox, Oy des axes orientés respectivement Est et Nord ([1]).

Le système (1) est équivalent à

$$(2) \qquad \Delta\Phi - \frac{\gamma^2}{4}\Phi = \mathrm{S}, \qquad \Phi|_c = 0,$$

par la transformation

$$(3) \qquad \Psi = e^{-\frac{\gamma x}{2}}\Phi(x, y), \qquad \mathrm{R} = e^{-\frac{\gamma x}{2}}\mathrm{S}(x, y).$$

Obstacle circulaire dans un courant uniforme Est-Ouest. — Le système (2) étant écrit en coordonnées polaires (r, θ) et le contour c étant défini par le cercle $r = 1$, désignons par $\Psi_0 = \pm r \sin\theta$ la fonction de courant solution de (1) qui correspond à un courant uniforme dirigé vers l'Est (+) ou vers l'Ouest (—) en l'absence d'obstacle, et posons

$$(4) \qquad \Phi = \Phi_0 + \Phi_1, \qquad \Phi_0 = \pm r \sin\theta \, e^{\frac{\gamma}{2} r\cos\theta}.$$

La fonction Φ_1 est solution du système

$$(5) \qquad \Delta\Phi_1 - \frac{\gamma^2}{4}\Phi_1 = 0, \qquad \Phi_1|_{r=1} = -\Phi_0|_{r=1}, \qquad \Phi_1|_{r\to\infty} \to 0.$$

Si I_n désigne la fonction de Bessel modifiée de première espèce d'ordre n, on a la relation

$$e^{\frac{\Upsilon}{2}\cos\theta} = I_0\left(\frac{\Upsilon}{2}\right) + 2\sum_{n=1}^{\infty} I_n\left(\frac{\Upsilon}{2}\right)\cos n\theta,$$

qui permet d'écrire

$$(6) \qquad \sin\theta\, e^{\frac{\Upsilon}{2}\cos\theta} = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin n\theta, \qquad \alpha_n = I_{n-1}\left(\frac{\Upsilon}{2}\right) + I_{n+1}\left(\frac{\Upsilon}{2}\right).$$

La solution Φ_1 du système (5) est alors donnée par

$$(7) \qquad \Phi_1 = \mp \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{K_n\left(\frac{\Upsilon r}{2}\right)}{K_n\left(\frac{\Upsilon}{2}\right)} \sin n\theta,$$

où K_n désigne la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre n.

Sources et puits. — On vérifie aisément qu'une source (signe +) ou un puits (signe —) à l'origine sont représentés par la fonction de courant

$$(8) \qquad \Psi = \pm \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{y}{x}\right) e^{-\frac{\Upsilon x}{2}} I_0\left(\frac{\Upsilon}{2}\sqrt{x^2+y^2}\right).$$

A partir de cette expression, on obtient par sommation celle de la fonction de courant correspondant à une distribution quelconque de sources et de puits. Ainsi la fonction de courant représentant une source située au point (1, 0) devant une frontière c rectiligne et définie par $x = 0$, est la somme de la fonction correspondant à une source d'intensité $e^{-(\Upsilon/2)}$ au point (1, 0) et de celle correspondant à une source d'intensité $e^{\Upsilon/2}$ au point (— 1, 0). Elle peut donc s'écrire

$$(9) \qquad \Psi = e^{-\frac{\Upsilon x}{2}} \left\{ \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{y}{x-1}\right) I_0\left(\frac{\Upsilon}{2}\sqrt{(x-1)^2+y^2}\right) + \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{y}{x+1}\right) I_0\left(\frac{\Upsilon}{2}\sqrt{(x+1)^2+y^2}\right) \right\}.$$

Courant le long d'une droite semi-infinie orientée Nord-Sud. — Considérons une frontière définie par la demi-droite $x = 0$, $y > 0$, et supposons que pour $x > 0$, $y \to +\infty$, la fonction de courant Ψ tende vers l'expression $\Psi_0 = -e^{-\Upsilon x}$ correspondant à un courant orienté vers le Sud. La fonction Φ est alors solution du système

$$(10) \qquad \begin{cases} \Delta\Phi - \dfrac{\Upsilon^2}{4}\Phi = 0, & \Phi\big|_{y \to -\infty} \to 0, \\ \Phi\big|_{\substack{y \to +\infty \\ x > 0}} \to -e^{-\frac{\Upsilon x}{2}}, & \Phi\big|_{\substack{x=0 \\ y>0}} = -1. \end{cases}$$

Si l'on effectue la transformation

$$(11)\qquad \Phi = e^{\pm\frac{\gamma x}{2}}\chi(\xi, \eta), \qquad \gamma y = \xi^2 - \eta^2, \qquad \gamma x = 2\xi\eta,$$

l'équation (10) s'écrit

$$(12)\qquad \frac{\partial^2\chi}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\chi}{\partial\eta^2} \pm 2\left(\eta\frac{\partial\chi}{\partial\xi} + \xi\frac{\partial\chi}{\partial\eta}\right) = 0,$$

ou plus simplement

$$(13)\qquad \frac{\partial^2\chi}{\partial\zeta^2} + \zeta\frac{\partial\chi}{\partial\zeta} = 0, \qquad \text{avec} \quad \zeta = \xi \pm \eta.$$

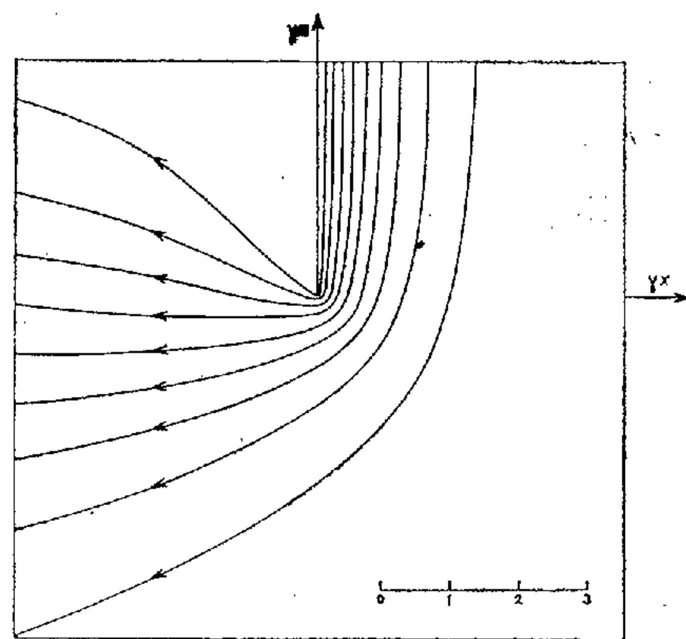
L'intégration de (13) est immédiate et la fonction Φ s'écrit sous la forme

$$(14)\qquad \Phi = e^{\frac{\gamma x}{2}}\left(A + B\int_0^{\xi+\eta} e^{-\frac{\zeta^2}{2}}\,d\zeta\right) + e^{-\frac{\gamma x}{2}}\left(A' + B'\int_0^{\xi-\eta} e^{-\frac{\zeta^2}{2}}\,d\zeta\right).$$

Les constantes A, B, A′, B′ sont déterminées par les conditions (10) et l'on obtient finalement l'expression suivante de la fonction de courant

$$(15)\qquad \Psi = \frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^{\xi+\eta} e^{-\frac{\zeta^2}{2}}\,d\zeta\right) + \frac{1}{2}e^{-\gamma x}\left(1 + \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^{\xi-\eta} e^{-\frac{\zeta^2}{2}}\,d\zeta\right).$$

La figure ci-dessous donne le tracé des lignes de courant; on a là une représentation très schématique du courant des Aiguilles le long de l'Afrique du Sud.



(*) Séance du 6 février 1961.

(1) B. Saint-Guily, *Deut. Hydr. Z.*, Bd. 12, H. 6, 1959.

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Nouvelle découverte dans l'Antécambrien de la Côte-d'Ivoire, de* Birrimarnoldia antiqua (gen. nov.) = Arnoldia antiqua *Hovasse* 1956. Note (*) de MM. **Raymond Hovasse** et **Robert Couture**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'un de nous (R. H.) a signalé ici même en 1956 [1], la découverte par Marcel Arnould en Côte-d'Ivoire, dans la haute vallée de la rivière Comoé, de microfossiles inclus dans des grauwackes d'âge birrimien [2].

Il s'agissait de coques à paroi siliceuse structurée, d'un diamètre compris entre 35 et 800 μ, et que nous avons, en raison de leur articulation éventuelle en loges, considérées comme des restes possibles de Foraminifères. Nous les avons dénommées *Arnoldia antiqua*, mais le terme générique étant préoccupé, nous proposons de le remplacer par celui de *Birrimarnoldia.*

S'il est exact que l'âge absolu de l'étage considéré se situe autour de deux milliards d'années, il s'agit d'un très vieux fossile, certainement de l'un des plus anciens connus.

Ces vues n'ont pas été acceptées sans réserves, mais une seule publication les a cependant critiquées. G. Deflandre [3], sans avoir examiné nos préparations, a mis en doute l'attribution de ces restes à des Foraminifères. Il n'a cependant pas nié leur origine organique possible, mais pense à les attribuer plutôt à une activité bactérienne. Les zooglées peuvent engendrer des aspects similaires, écrit-il. La régularité relative des coques, leur articulation éventuelle, l'existence très vraisemblable d'une ouverture, reconnue par Arnould, font que nous préférons l'hypothèse d'un Protiste. Notons cependant que c'est par élimination que nous sommes parvenus à l'idée d'un Foraminifère possible. Nous ne nous faisons néanmoins pas beaucoup d'illusions sur cette hypothèse : un milliard d'années avant les Foraminifères caractérisés, il est peu vraisemblable que leurs antécédents aient été déjà reconnaissables comme tels.

Beaucoup des réserves faites concernant *Birrimarnoldia* ont eu pour cause son caractère isolé. Nous sommes à même d'annoncer qu'il existe un nouveau gisement de cette forme énigmatique, découvert cette fois encore en Côte-d'Ivoire, par l'un de nous (R. C.) mais en un point situé, à vol d'oiseau, à 280 km à l'Ouest-Nord-Ouest de celui qu'a indiqué M. Arnould.

Ce nouveau gîte est d'accès facile [4], à 3,3 km au Nord-Eest de Tiasso, et se trouve à la limite occidentale d'un ensemble volcanique transformé en roches vertes et placé dans des formations pélitiques verticales, légèrement métamorphiques. Les faciès de ces roches vertes et de ces pélites, ainsi que leur position tectonique à l'intérieur d'un synclinal et en dessous

du conglomérat discordant de Nongana, à faciès Tarkwaïen ([5]), suggèrent qu'elles sont birrimiennes et que birrimien aussi est le nouveau gisement.

Là encore il s'agit de fragments de roches sédimentaires emballés dans des formations volcaniques. Les coques sont du même type que celles d'Arnould, très nombreuses sur certaines coupes, ayant des dimensions

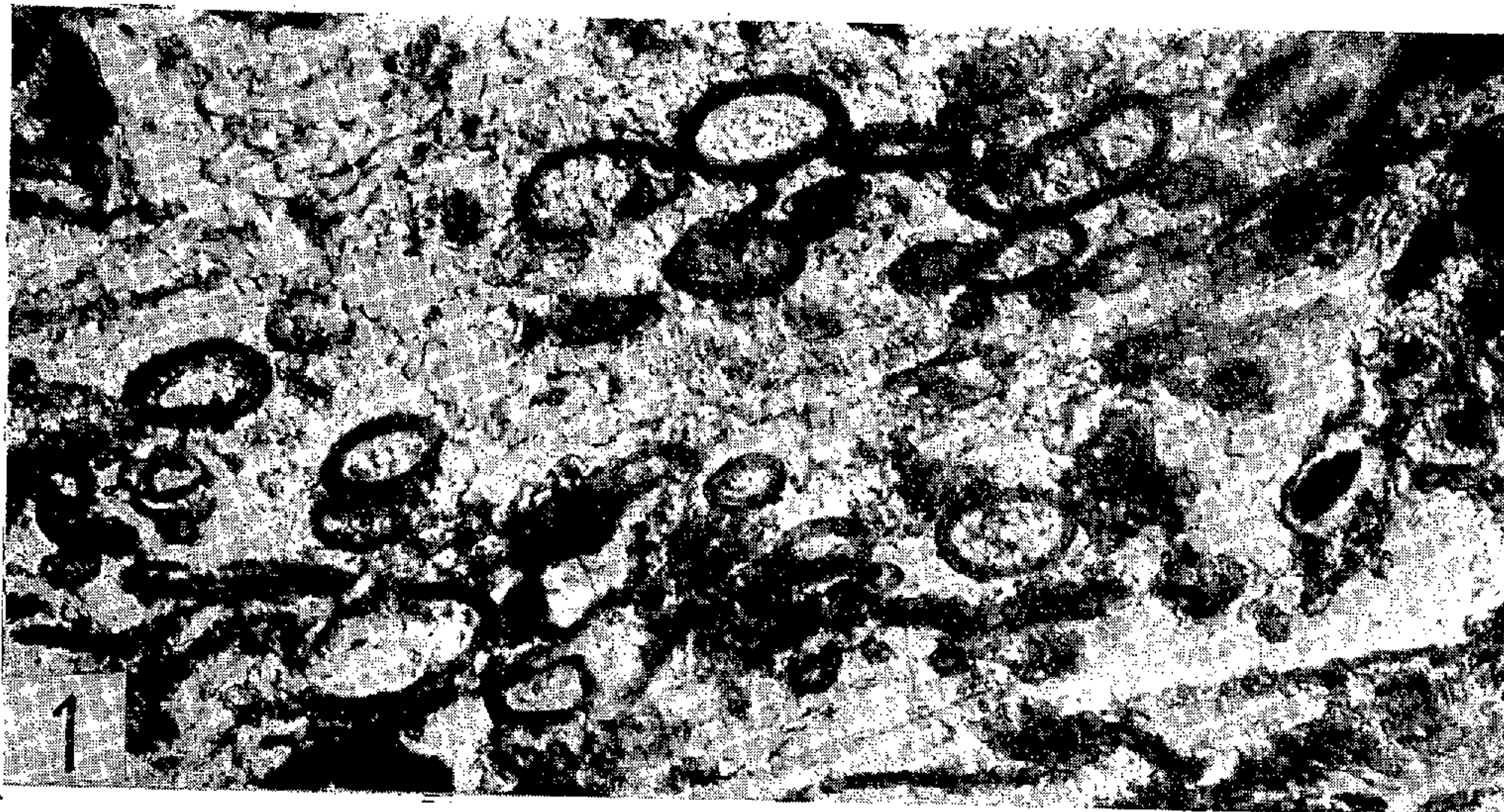




Fig. 1. — *Birrimarnoldia antiqua* du gisement de Tiasso (Côte-d'Ivoire) (G × 170).
Fig. 2. — Fossile énigmatique du même gisement (G × 140).

tout à fait comparables et souvent même structure. Beaucoup sont brisées et, en général, moins bien conservées qu'au gisement de la Comoé. Il s'agit certainement du même organisme (*fig.* 1).

Nous avons cependant rencontré, une seule fois jusqu'à présent à côté de ces coques, une forme plus compliquée, difficile à interpréter : plusieurs cavités groupées, parfois séparées par étranglement évoquant un bissac (*fig.* 2). On peut penser à la coupe d'un tube entortillé et non cloi-

sonné. La dimension de l'ensemble ne dépasse pas 800 × 50 μ. La structure des parois est assez analogue à celle des coques. Il est possible qu'il s'agisse d'un autre organisme. De nouvelles recherches s'imposent donc : peut-être y a-t-il déjà une « faune » birrimienne ?

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) R. Hovasse, *Comptes rendus*, 241, 1956, p. 2582.

(2) M. Arnould, *C. R. Soc. Géol.*, 13, 1957, p. 278.

(3) G. Deflandre, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2640.

(4) Le gisement est à proximité immédiate d'une route carrossable, par 6°14′ de longitude Ouest Greenw., 9°44′ de latitude Nord.

(5) J. P. Spindler, *Rapport de fin de campagne*, 1955, Direction des Mines de l'A. O. F. (inédit).

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

ENTOMOLOGIE. — *Étude des échanges de nourriture à l'intérieur de la ruche entre les abeilles ouvrières* Apis mellifica *L.* Note (*) de MM. **Guy Courtois, Jacques Lecomte** et Mlle **Francine Salleron**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'existence d'un échange continuel de nourriture entre les abeilles ouvrières a été mise en évidence [Nixon et Ribbands (1)] en distribuant à un petit nombre d'individus de la nourriture marquée au moyen de phosphore 32.

En utilisant cette propriété, il a été possible [Courtois et Lecomte (2), (3)] de mettre au point un procédé d'étude du rayon d'action et des aires visitées par les abeilles butineuses. Un nourrissement interne, effectué avec 2 l de sirop de sucre contenant 40 mC d'or 198 permet, dans les cas favorables [Lecomte (4)], d'effectuer un marquage de la totalité de la population. Mais si la réalité des échanges est incontestable, les modalités de ces échanges n'étaient pas connues. Pourtant, il pouvait paraître intéressant de savoir comment s'effectue la diffusion à travers la population.

Dans le but d'obtenir des renseignements sur ce qui se passe dans la ruche, trois essais ont été effectués, en utilisant une ruche expérimentale de Chauvin. Cette ruche n'ayant pas encore été décrite, il est utile de souligner ses particularités essentielles. Il s'agit d'un cadre unique de très grande dimension : 140×100 cm, munie d'un cadre avec un rayon construit par les abeilles à partir d'une unique feuille de cire gaufrée. La feuille de cire étant appliquée contre l'une des parois transparentes de la ruche n'est étirée que sur une seule face, de telle manière que l'ensemble de la colonie reste toujours visible pour l'observateur. Une population de 3 à 4 000 abeilles occupait cette ruche; les essais ayant été effectués durant les mois de décembre et de janvier il n'y avait pas de couvain. Les abeilles avaient la possibilité de sortir à l'air libre. Au moment des essais, la grappe était bien formée et la figure 1 donne un schéma de la distribution de la population.

Le choix de l'isotope a été fait en fonction des critères suivants : période courte, afin d'éviter les contaminations; émission de rayonnement γ de moyenne énergie, afin de pouvoir facilement effectuer la détection à travers les parois de la ruche; bonne tolérance par les abeilles. Ces différents impératifs conduisent tout naturellement à sélectionner l'or 198 qui avec sa période de 2,7 jours et son émission γ de 0,411 MeV, présente un intérêt particulier pour ce type de recherches.

Un nourrisseur contenant environ 0,5 ml de miel marqué à l'or 198 fut introduit dans un sas situé au point X des figures.

Un petit nombre d'abeilles, de cinq à dix selon les essais, peut pénétrer dans ce sas, où elles avaient l'habitude de trouver de la nourriture. Après que ces abeilles furent nourries, on retira le nourrisseur et l'on ouvrit la porte intérieure du sas, afin de permettre aux abeilles de rentrer en communication avec le reste de la population.

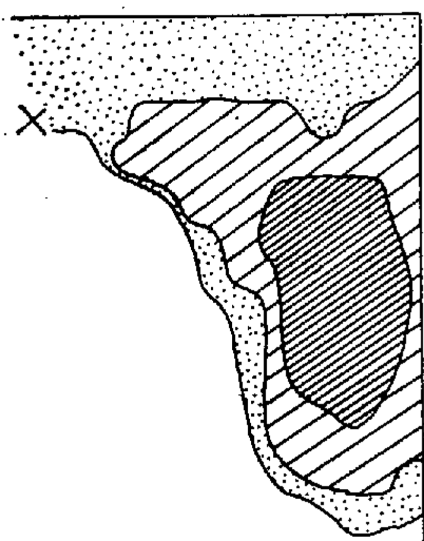


Fig. 1.

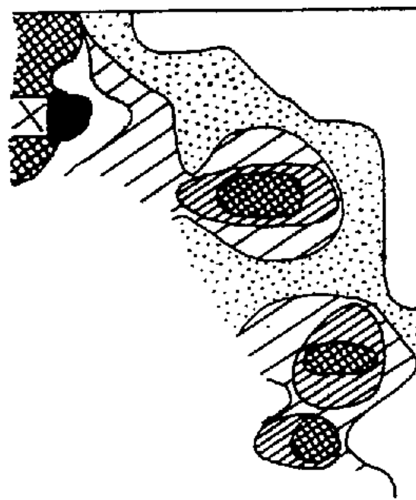


Fig. 2.

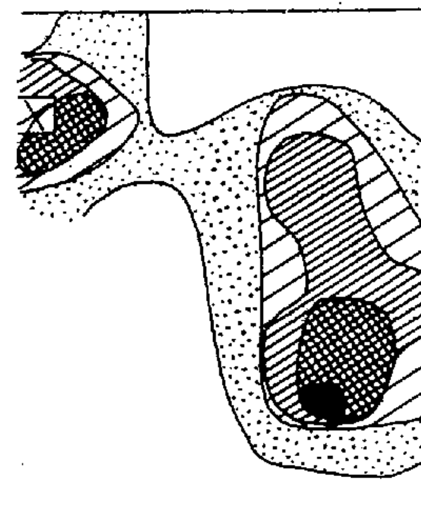


Fig. 3.

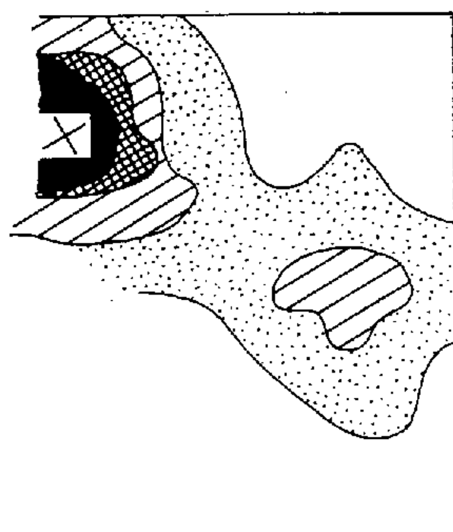


Fig. 4.

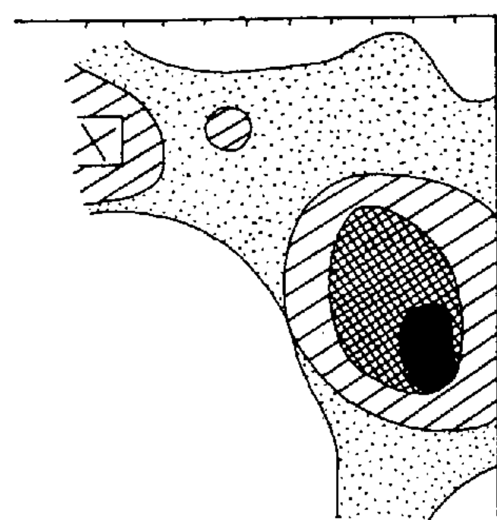


Fig. 5.

Fig. 1. — Les aires sont d'autant plus sombres que la densité de la population d'ouvrières est plus forte.

Fig. 2 à 5. — Les aires sont d'autant plus sombres que la radioactivité mesurée est plus forte. Le trou de vol est indiqué en T sur la figure 5. Le quadrillage de 8 cm est amorçé sur les côtés de cette figure. Les autres renseignements se trouvent dans le texte.

La quantité de radioélément ainsi introduite dans la ruche par ces quelques ouvrières ne dépassait pas quelques microcuries. A partir de ce moment la surface de la paroi de la ruche fut explorée méthodiquement en fonction d'un quadrillage de 8 cm de côté. Deux appareils furent employés pour réaliser cette prospection.

Le premier était composé d'un ensemble de comptage à haute tension incorporée Édith et d'une sonde DCS 1 constituée par un photomultiplicateur à préamplificateur incorporé. Le second était un détecteur portatif à scintillation.

Les deux appareils donnèrent de bons résultats et grâce aux faibles doses employées il ne fut pas nécessaire de les munir d'un collimateur en

plomb pour éviter que la mesure effectuée en un point soit trop affectée par le rayonnement ambiant.

Les trois essais ont donné des résultats très parallèles. Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, *les échanges de nourriture ne se font pas à partir du nourrisseur vers le centre de la grappe mais il apparaît de manière certaine que les ouvrières, après avoir empli leur jabot de miel, se dirigent très rapidement vers le centre de la grappe*, en ne procédant ainsi qu'à des échanges très restreints. C'est à partir du centre de la grappe que s'effectue par la suite la presque totalité des échanges et *c'est de ce point privilégié que s'effectue la diffusion de la nourriture à travers l'ensemble de la population.*

Les figures 2 et 3 pour le deuxième essai, les figures 4 et 5 pour le troisième, montrent bien l'allure du phénomène. Les courbes délimitent sur ces figures les zones d'égales radioactivités, il est frappant de constater avec quelle rapidité cette radioactivité, et donc la nourriture, est transférée *au centre* de la grappe hivernale. Les figures 2 et 4 montrent l'état des choses, 10 et 15 mn, après la prise de nourriture. Les figures 3 et 5 se rapportent à une période située, 2 h et 2 h 15 mn, après la prise de nourriture.

Par la suite, la diffusion de la nourriture se continue et l'on assiste à une uniformisation graduelle de la radioactivité. Cependant les échanges semblent moins rapides et moins abondants dans la ruche d'hiver que dans la ruche d'été, seule étudiée sous cet angle jusqu'ici. Dans l'essai n° 1 un comptage effectué sur 100 abeilles, 24 h après l'introduction de la nourriture marquée, n'a pas permis d'en trouver plus de 15 radioactives.

Dans l'essai n° 3 un comptage similaire effectué 5 h après l'introduction de la nourriture marquée n'a permis de déceler que 12 % d'ouvrières radioactives. C'est-à-dire qu'une grande partie de la population n'avait pas participé à l'échange de nourriture.

Ces faits nous montrent à quel point de pareils phénomènes sont encore mal connus et l'intérêt qu'il y aura à en poursuivre l'étude durant les diverses saisons.

(*) Séance du 6 février 1961.
(1) *Proc. Roy. Soc.*, B, 140, 1952, p. 43-50.
(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 147.
(3) *Int. J. App. Rad. and Isotops*, 5, 1958, p. 265-268.
(4) *Annales de l'Abeille*, n° 4, 1960, p. 317-327.

(*Section d'Applications de Radioéléments, Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise,* et *Station de Recherches apicoles, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence, chez le Chat éveillé libre, d'activités corticales associatives n'apparaissant que chez l'animal inattentif.* Note de Mme **Denise Albe-Fessard**, MM. **Alberto Mallart** et **Pierre Aléonard**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Nous avons déjà montré (1) que les réponses à la stimulation somatique observées chez le Chat éveillé libre dans le noyau centre médian du thalamus présentent des modifications de grande amplitude corrélatives des fluctuations du comportement d'attention de l'animal. Cette propriété appartient aux réponses de cette structure, car les réponses du relais spécifique (noyau ventro-postéro-latéral) ne subissent pas de modifications parallèles. Cette différence permet de distinguer les réponses évoquées par l'intermédiaire, soit de la voie primaire spécifique, soit des voies secondaires non spéci-

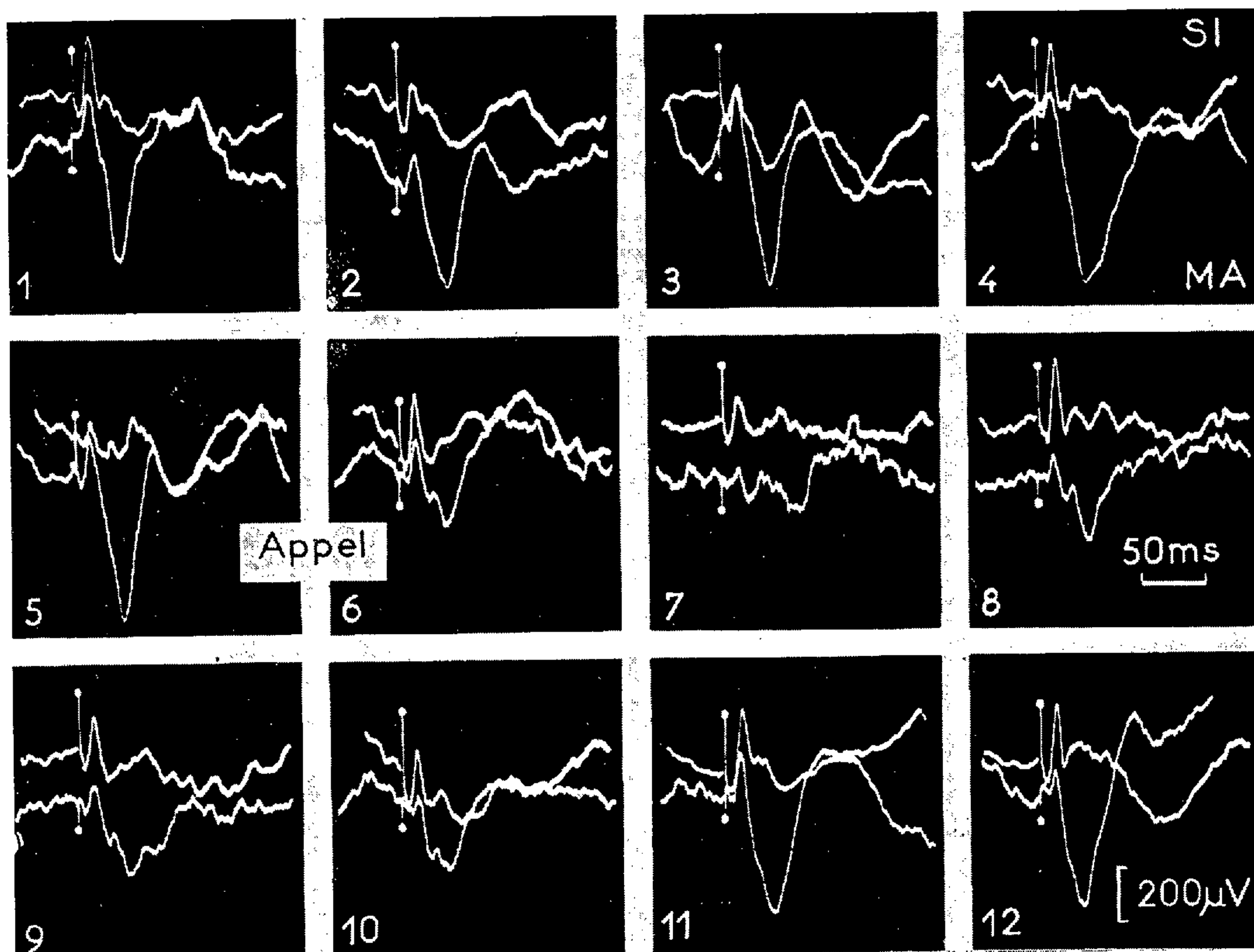


Fig. 1. — Douze doubles tracés successifs : tracés du bas, réponses recueillies au niveau du gyrus marginal antérieur, stimulation électrique ménagée du nerf radial; tracés du haut, réponses de l'aire somatique I (un effet de dipôle superficiel a inversé la polarité). L'effet d'un appel discret montre que la réponse marginale antérieure qui était ample chez l'animal inattentif (tracés 1 à 5) disparaît totalement (6, 7). Elle réapparaît lorsque le comportement d'attention a cessé (tracés 11, 12).

fiques qui alimentent le centre médian. Elle doit donc permettre de reconnaître aussi les réponses provoquées par l'une et l'autre voies au niveau cortical. Nous présentons ici les résultats de l'étude par cette technique de l'origine des impulsions qui provoquent deux types de potentiels évoqués corticaux.

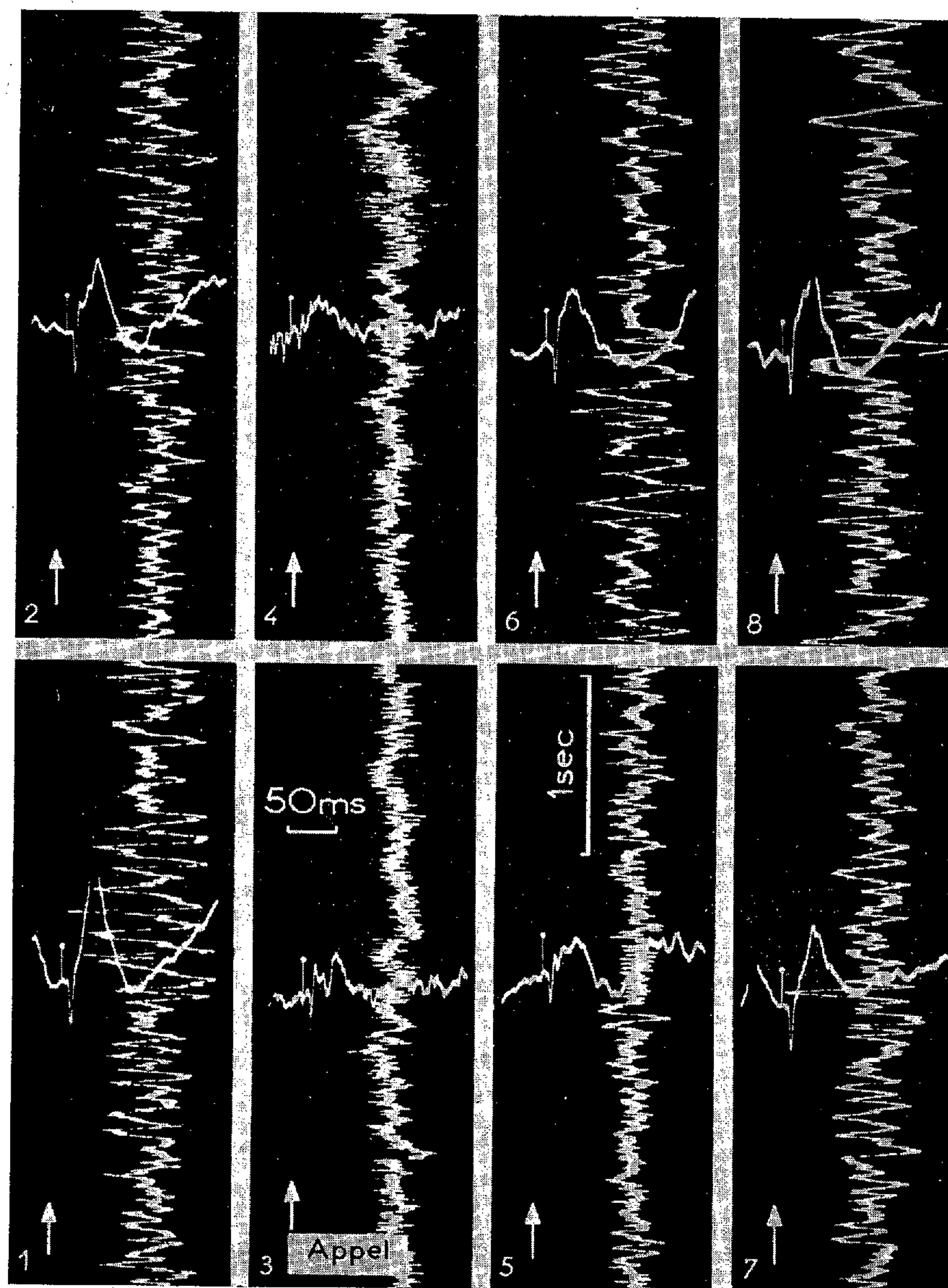


Fig. 2. — Tracés continus verticaux : activités spontanées observées au niveau du gyrus marginal antérieur et permettant d'apprécier le niveau d'attention de l'animal. Ondes de grande amplitude, fréquences de 10 à 15 par seconde, animal inattentif (tracés 1, 2 puis 6, 7, 8). Ondes de faible amplitude, fréquence de 20 à 30 par seconde (tracés 3, 4, 5), animal attentif. On observera les modifications différentes des deux phases de l'activité évoquée au cours de ces divers comportements.

Tracés discontinus horizontaux, potentiels évoqués dans l'aire S_I par des stimulations nerveuses espacées de 10 s.

1° *Potentiel évoqué du type associatif.* — Il s'agit des réponses qu'on peut enregistrer au niveau du gyrus marginal antérieur et du gyrus suprasylvien antérieur et postérieur et qui ont été décrites par Amassian [2] et Albe-Fessard et Rougeul [3] chez l'animal anesthésié au chloralose. Ces activités qui n'avaient pas jusqu'ici été retrouvées chez l'animal éveillé, ont pu l'être grâce à l'utilisation d'animaux porteurs d'électrodes corticales à demeure et d'électrodes stimulatrices placées sur un filet nerveux [*voir* les détails techniques dans les Notes [1] et [4]]. Dans ces conditions, l'observation de l'animal inattentif permet de mettre en évidence ces réponses, leur amplitude est alors de l'ordre de grandeur des amplitudes observées sous chloralose (0,5 à 1 mV). Ces réponses disparaissent totalement chez l'animal attentif (*fig.* 1). Elles sont par conséquent certainement alimentées par la voie associative et relaient sans doute, comme nous l'avions pensé à la suite d'expériences de stimulations pratiquées, sous chloralose, au niveau du centre médian.

2° *Le potentiel évoqué* observé dans l'aire somatique primaire (S_I) est, on le sait, constitué, dans la région où il est maximal, de deux phases : l'une positive en surface, la seconde négative (*fig.* 2). Dès le début du comportement attentif la deuxième phase est pratiquement supprimée alors que la première n'est sérieusement diminuée qu'ultérieurement. La deuxième phase semble donc être plus étroitement liée à la voie secondaire.

Des expériences récentes ont montré (Jankowska et Albe-Fessard, non publiées) que pour cette zone corticale les afférences associatives ne relaient pas dans le centre médian, mais au niveau de structures qui entourent le noyau spécifique et ont toutes les propriétés des noyaux associatifs [5].

(1) D. Albe-Fessard, A. Mallart et P. Aléonard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 187.

(2) V. Amassian, *J. Neurophysiol.*, 17, 1954, p. 39-58.

(3) D. Albe-Fessard et A. Rougeul, *E. E. G. Clin. Neurol.*, 10, 1958, p. 131-152.

(4) D. Albe-Fessard, J. Massion et M. Meulders, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2928.

(5) L. Kruger et D. Albe-Fessard, *Exp. Neurol.*, 2, 1960, p. 442-467.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence par analyse en gradient de densité d'une nouvelle structure subcellulaire d'*E. coli *synthétisant des protéines spécifiques.* Note de MM. **René Cohen** et **Bention Nisman** [1], présentée par M. Francis Perrin.

Les fractions isolées par analyse centrifuge en gradient de densité de chlorure de césium à partir d'*E. coli* et étudiées ici ont une composition particulaire bien définie et reproductible. La fraction biologiquement la plus active P_1 contient une structure non encore décrite et où sont associés ADN, ARN et protéine; la DNAase la détruit et fait apparaître des ribosomes. La fraction P_2 contient deux groupes de ribosomes de densités différentes. Un effet important du magnésium sur la densité de l'ADN a été observé.

Nous avons analysé les fractions P_1 et P_2 d'un système subcellulaire décrit par l'un de nous [2]. Rappelons qu'après lyse de protoplastes d'*E. coli* en milieu hypertonique et en présence de digitonine, une centrifugation à 30 000 g donne un sédiment qui, après plusieurs lavages est mis en suspension dans une solution de KCl ou de saccharose (cf. *infra*) : c'est la fraction P_1; le surnageant est directement recentrifugé à 105 000 g et le sédiment après plusieurs rinçages avec du trihydroxyméthylamino-méthane (tris-) 10^{-2} M, magnésium 10^{-3} M, est remis en suspension dans ce même tampon : c'est la fraction P_2. Placée dans un milieu d'incubation convenable, l'une ou l'autre de ces fractions incorpore des acides aminés et synthétise la β-galactosidase; ces réactions se poursuivent pendant au moins 2 h; les quantités minimales incorporées pendant la première heure sont voisines de 0,13 mg par milligramme de protéine de P_1 et de 0,025 mg pour P_2. Toutes les préparations étudiées dans ce travail ont été analysées pour leur composition en acides ribonucléiques (ARN), désoxyribonucléiques (ADN) et protéine et leur capacité d'incorporation ou de synthèse mesurée; les valeurs obtenues ont toujours été voisines (composition) ou du même ordre (synthèse) que les valeurs publiées antérieurement. La technique maintenant classique de centrifugation à l'équilibre en gradient de densité de CsCl a été utilisée [3]. Les conditions expérimentales détaillées seront publiées ultérieurement.

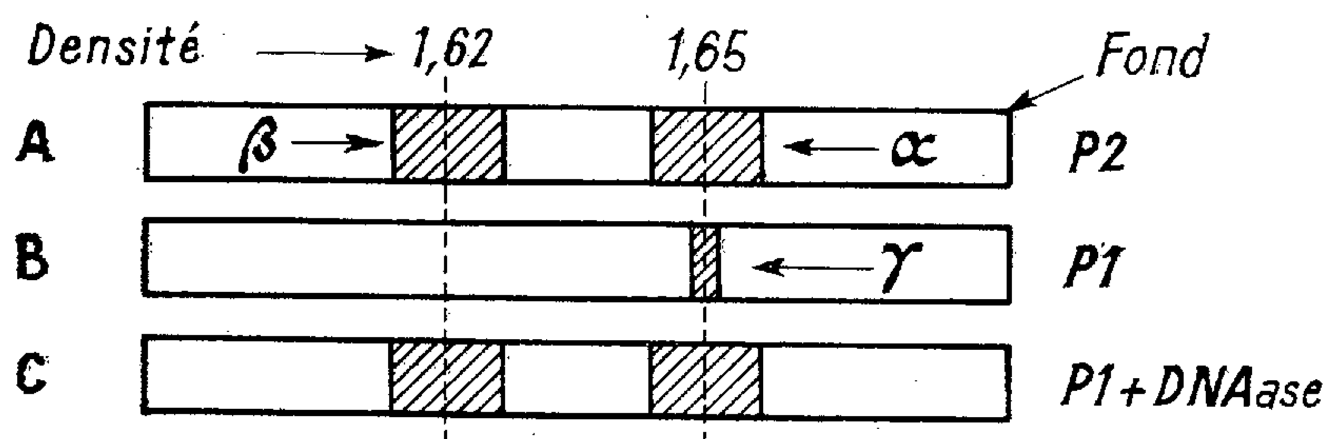


Schéma des positions et largeurs des bandes observées dans une solution de CsCl après 15 h de centrifugation à 5° C et à 42 040 t. p. m., en présence de SO_4Mg 6.10^{-2} M.

Résultats expérimentaux. — 1. *Fraction* P_2. — Quatre préparations différentes ont été centrifugées dans une solution de CsCl en présence de $SO_4Mg\,6.10^{-2}$ M, concentration nécessaire à la stabilité des ribosomes en présence du CsCl (F. Jacob, Communication personnelle), à 5° C. L'une d'elles l'a été trois fois dans un intervalle de neuf jours, la dernière à 20°. Toutes les centrifugations ont donné le même résultat : *deux bandes larges* (*fig.* 1 A) dont la position dans la cellule de centrifugation reste stable pendant plus de 40 h et *de densité* $\alpha = 1,647 \pm 0,003$ *et* $\beta = 1,618 \pm 0,004$. Les fractions P_2 contiennent, en poids, environ 55 % de protéine, 44 % d'ARN et 1 % d'ADN. Analysées pour leur sédimentation, les fractions P_2 montrent les quatre vitesses 30, 50, 70 et 100 S. Les structures α et β sont donc des ribosomes ([4]). Les auteurs mentionnés observent (en présence de Mg 10^{-2} M), une bande de densité voisine de 1,73, alors que P_2, dans les mêmes conditions présente toujours deux bandes de densités voisines de 1,63 et 1,66; ces deux bandes disparaissent d'ailleurs après 15 h de centrifugation.

2. *Fraction* P_1. — Après quelques tâtonnements nous avons, pour préparer cette fraction, resuspendu le culot 30 000 g, soit dans du KCl 2 M, soit dans du saccharose 0,5 M, en présence de Mg $1,5.10^{-2}$ M dans les deux cas. Dans ces conditions, centrifugées dans une solution de CsCl en présence toujours de Mg 6.10^{-2} M, *les* P_1 *ne contiennent qu'une bande étroite de densité* $\gamma = 1,646 \pm 0,003$. Conservées plus d'une semaine en présence de KCl, les fractions P_1 gardent toute leur activité et leur viscosité. Cette densité γ est très voisine de la densité α des P_2; mais la bande γ est environ cinq fois plus étroite que la bande α; de plus elle est toujours observable (quoique à la densité 1,688) si l'on réduit le magnésium à 10^{-3} M, concentration pour laquelle aucune bande n'apparaît dans P_2. Les structures γ et les structures α sont donc très différentes. Pendant la période de tâtonnements mentionnée plus haut, les P_1 présentaient souvent, en plus de la bande étroite γ toujours présente, soit une faible bande large β, soit un faible spectre continu s'étendant d'une limite nette à la densité β jusqu'au fond de la cellule; de plus, la stabilité de ces préparations dépassait rarement 48 h.

3. *Fraction* P_1 *après action de la* DNA*ase*. — En poids, une fraction P_1 contient environ 75 % de protéine, 18 % d'ARN et 7 % d'ADN; il semblait d'après ce qui vient d'être reporté, que sa dégradation non contrôlée fit apparaître des ribosomes, soit au moins l'un des deux groupes bien définis des P_2, soit un spectre de ribosomes ayant perdu une partie de leur protéine. Nous avons alors traité à la DNAase deux préparations P_1 dont l'une ne présentait avant DNAase que la bande γ et l'autre ne montrait en plus que des traces de la bande β. Dans les deux cas, *après action de l'enzyme, la bande étroite* γ *avait disparu; mais deux bandes larges, identiques en aspect et densités aux deux bandes* α *et* β *des* P_2, *apparaissaient* (*fig.* 1 C).

4. *Acides nucléiques de* P_1 *obtenus après déprotéinisation de* P_1 *au phénol*. — On observe une seule bande étroite dont la densité apparente dans la solution de CsCl dépend du magnésium; elle est égale à 1,69 en présence

de Mg 10^{-3} M et à 1,65 en présence de Mg 6.10^{-2} M. La même variation a été observée avec l'ADN de *B. subtilis* (préparé par M. P. Schaeffer).

DISCUSSION. — Ces résultats montrent d'abord qu'il convient de parler de structure P_1 et de structures P_2 et non plus de fractions. Les structures P_2 sont des ribosomes. La structure P_1 est quelque chose de tout à fait nouveau; c'est une association ADN-ARN-protéine que la DNAase détruit tout en faisant apparaître des ribosomes. Cet effet pourrait expliquer pourquoi cette structure est passée inaperçue jusqu'ici. La structure P_1 apparaît, que la fraction P_1 ait été préparée en solution de KCl 2 M ou de saccharose 0,5 M et son existence dépend de la concentration en magnésium (elle est stable et active avec 1,5, mais inactive et inobservable ou très dégradée avec $0{,}15.10^{-2}$ M). Il est donc très probable que cette structure n'est pas le résultat d'un artifice de préparation. L'existence d'une telle structure *in vivo* et son rôle possible dans la synthèse des protéines (bactéries) avait déjà été envisagée sur une base spéculative ([5]).

Par ailleurs, il est intéressant de rapprocher les observations suivantes : *a.* dans une solution de CsCl, les ribosomes ne sont stables qu'à des concentrations de magnésium voisines de 6.10^{-2} M; *b.* dans une solution de CsCl, la densité de l'ADN varie fortement avec la concentration en magnésium, et, précisément à 6.10^{-2} M, ribosomes, ADN et structure P_1 ont des densités très voisines. Une coïncidence analogue existerait-elle *in vivo* qu'il faudrait lui accorder une attention particulière. Le fractionnement des structures observées est en cours.

(1) Avec la collaboration technique de M[lles] J. Demailly et C. Genin.

(2) B. NISMAN et M. L. HIRSCH, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 615; B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1438, 1867 et 2036; 249, 1959, p. 1725 et 2240; 251, 1960, p. 908; B. NISMAN, H. FUKUHARA et M. L. HIRSCH, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 602.

(3) M. MESELSON, F. STAHL et J. VINOGRAD, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 581.

(4) A. TISSIÈRES, J. O. WATSON, D. SCHLESSINGER et B. R. HOLLINGWORTH, *J. Mol. Biol.*, 1, 1959, p. 221; D. SCHLESSINGER, *Thèse*, Harvard University, 1960.

(5) ARONSON, BOLTON, BRITTEN, COWIE, DUERKSEN, MC CARTHY, MC QUILLEN et ROBERTS, *Carnegie Inst. Washington*, 1960, Yearbook, p. 229-287; R. B. ROBERTS, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 88, 1960, p. 752.

(Département de Biologie, C. E. A., Saclay, Seine-et-Oise, Laboratoire d'Enzymologie microbienne, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Cristallisation « biologique » de l'hémoglobine dans le sang ingéré par la Punaise des lits* Cimex lectularius *Linné* 1758. Note de M. **François Pick**, présentée par M. Émile Roubaud.

Observation de cristaux d'hémoglobine dans le sang ingéré par la Punaise des lits. Généralisation du phénomène.

Depuis la première constatation, faite par W. Berlin ([1]) en 1858, d'une cristallisation de l'hémoglobine dans le sang ingéré par l'Ixodidé *Amblyomma exornatum* ayant exploité un spécimen de Python, les observations d'un phénomène analogue chez d'autres arthropodes hématophages sont restées longtemps peu nombreuses. Cependant les différentes constatations relevées ci-après permettent de faire désormais ressortir la généralité du phénomène, parmi les divers types d'Arthropodes suceurs de sang.

E. Roubaud ([2]), en 1906, a observé des cristaux tétraédriques de l'hémoglobine du sang de Cobaye chez *Glossina palpalis*. De même, F. Stuhlmann ([3]), en 1907, a rencontré des masses cristallines dans le sang de Cobaye ingéré par *Glossina fusca* et *Gl. tachinoides* et dans le jabot d'un spécimen d'un de ces arthropodes, des cristaux tétraédriques spécifiques de l'hémoglobine du Cobaye. G. Amantea ([4]), en 1926, a signalé avoir obtenu, chez *Ixodes ricinus*, une cristallisation de l'hémoglobine du Chien, du Chat et du Cobaye.

Nous avons nous-même démontré que l'hémoglobine d'un sang en général ([5]) et celle de l'Homme en particulier ([6]), ingérées par des représentants des Réduvidés hématophages appartenant aux genres *Panstrongylus*, *Eutriatoma*, *Triatoma* et *Rhodnius* cristallise d'une manière interspécifique et intraspécifique ([7]) dans le liquide digestif de ces Insectes. Chez *Glossina palpalis* ([8]), nous avons pu faire une observation analogue à celles faites en 1906 par E. Roubaud ([2]) et, en 1907, par F. Stuhlmann ([3]) portant sur la cristallisation de l'hémoglobine du sang de Cobaye. Chez des spécimens de *Culex* (sp. ?) capturés à Montevidéo (Uruguay) dans des habitations humaines, nous avons constaté ([9]) également la présence de cristaux d'hémoglobine dans la masse sanguine ingérée.

En mettant en expérience, d'une part des cobayes, comme animaux donneurs et, d'autre part, des spécimens d'*Aedes ægypti* ([8]) ainsi que d'*Anopheles stephensi* ([8]) comme arthropodes receveurs, nous avons constaté ([9]) chez ces Moustiques la présence d'une cristallisation dans le liquide ingéré, qui met en évidence les tétraèdres spécifiques de l'hémoglobine du Cobaye.

De même chez la Tique *Rhipicephalus sanguineus*, nous avons pu déceler ([10]) le phénomène de la cristallisation de l'hémoglobine dans le sang de Chien prélevé par cet ectoparasite.

Au cours de notre passage à l'Institut Tropical de Hambourg, nous avons pu observer la manifestation du même phénomène de cristallisation de l'hémoglobine dans du sang de Rat ingéré par la Punaise des lits *Cimex lectularius* L.

Dans ce cas, nous avons décelé la présence de cristaux d'hémoglobine en plaques hexagonales, identiques à celles que nous avions pu constater dans le sang des rats ingéré par les Réduvidés hématophages.



Cristallisation de l'hémoglobine de l'Homme, dans le sang ingéré par la Punaise *Cimex lectularius*. Entre les cristaux d'hémoglobine, on reconnaît des amas de globules rouges non lysés. Le grand cristal d'hémoglobine à délimitation irrégulière, se trouvant au centre de la microphotographie, ne correspond pas à la forme cristallographique du type A ni à celle du type F de l'hémoglobine humaine.

Des recherches ultérieures portant sur des spécimens de *Cimex lectularius* capturés dans une habitation humaine, ont de même révélé la présence de cristaux d'hémoglobine ayant, dans leur grande majorité, l'aspect de plaques rectangulaires (*fig.*).

L'aspect morphologique des cristaux d'hémoglobine que nous avons pu constater est identique à celui des cristaux d'hémoglobine humaine élaborés par les Réduvidés hématophages, mais on rencontrait aussi des cristaux d'aspect atypique correspondant éventuellement à la répercussion d'un état pathologique de l'hôte exploité.

(1) *Arch. Holl. Beitr. Natur- u. Heilkunde.*, 1, 1858, p. 75.
(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1416.
(3) *Arb. Kaiserl. Gesundheitsamte*, 26, 1907, p. 301.
(4) *Boll. Soc. Biol. Sperim.*, 1, 1926, p. 66.
(5) *Bull. Soc. Path. exot.*, 45, 1952, p. 326.
(6) *Arch. Soc. Biologia*, 20, 1953, p. 83.
(7) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 133.
(8) Specimens provenant de l'élevage de E. Roubaud.
(9) *Loc. cit.* (2).
(10) *Arch. Soc. Biologia*, 21, 1954, p. 159.

GÉNÉTIQUE. — *Premières recherches sur la génétique du polychromatisme de l'Isopode Flabellifère* Sphæroma rugicauda *Leach.* Note de M. **Robert Lejuez**, présentée par M. Louis Fage.

Un phénotype nommé provisoirement « bande médio-dorsale large », caractérisé par une bande longitudinale rouge brunâtre, est déterminé par un gène autosomique *B* dominant. *bb* permet la réalisation de phénotypes récessifs sommairement décrits.

Les populations naturelles de *Sphæroma rugicauda* Leach des côtes de la Manche (Regnéville, Barneville), du Finistère (Penzé, près de Roscoff) ou du Calvados (embouchure de l'Orne) présentent toutes un polychromatisme assez riche. Indépendamment d'adaptations chromatiques assez importantes, toute une gamme de phénotypes, dont la réalisation obéit à un déterminisme génétique, peut être définie pour *rugicauda*, comme pour les autres espèces du genre *Sphæroma* précédemment étudiées ou en cours d'étude [*S. serratum* ([1]), *S. monodi* ([2]), *S. hookeri*, *S. bocqueti* ([3])].

La présente Note se rapporte surtout à un phénotype de structure, que j'appellerai pour l'instant « bande médio-dorsale large » et que j'opposerai à deux autres types structuraux, récessifs, nommés provisoirement « plastron noir » et « plages latérales noires ». Cette terminologie s'écarte de la nomenclature latine employée jusqu'ici pour désigner les mutants de Sphéromes; mais il m'a paru difficile d'employer pour le phénotype « bande médio-dorsale large » le qualificatif *lineatum*, qui pourtant, lui conviendrait au mieux, étant donné que rien ne prouve actuellement l'homologie du gène responsable de l'aspect bande de *rugicauda* et du gène *lineatum* mis en évidence chez *serratum* ([4]). Deux types de bandes médio-dorsales, différentes de celle qui caractérise le phénotype ci-dessous, ont d'ailleurs été repérés chez *rugicauda* : l'une est blanche et filiforme; l'autre large et d'un blanc sale. L'étude des relations entre ces trois types de bandes est en cours.

Le phénotype « bande médio-dorsale large » présente une large bande médiane courant sur toute la longueur de l'animal, de l'extrémité antérieure de la tête à la partie postérieure du pléotelson. De largeur à peu près constante sur toute son étendue, elle s'évase pourtant au niveau de la moitié postérieure du pléotelson pour en recouvrir toute la région distale. Sa couleur varie du rouge Venise au rouge Indien et tranche assez nettement sur le ton grisâtre du reste du corps. Elle est soulignée aux niveaux du quatrième segment thoracique libre et du bloc abdominal antérieur par des plages noires, sub-médianes, formées de concentrations de chromatophores à pigment toujours étalé. La réalisation nette de ce phénotype est assez tardive, la bande se matérialisant au cours de la croissance. Ce phénotype est bien représenté dans la plupart des populations naturelles.

Les phénotypes récessifs rencontrés à propos de l'étude du type précédent peuvent être rangés en deux catégories principales. Le phénotype « plastron noir » se caractérise par la présence d'un plastron trapézoïdal noir recouvrant parfois la presque totalité des quatre ou cinq premiers segments thoraciques libres, mais pouvant se réduire à une tache trilobée, rappelant par sa forme une feuille de trèfle. Le phénotype « plages latérales noires » ne montre que deux taches noires sub-médianes, sur le quatrième segment thoracique; parfois séparées, ces deux taches peuvent être réunies par une sorte de pont antérieur fait de chromatophores noirs. Des résultats trop fragmentaires ne me permettent pas encore de définir les relations existant entre ces phénotypes, qui se retrouvent dans les populations naturelles danoises ([5]) et qui seront rassemblées, pour des raisons de commodité, sous la désignation commune de phénotypes récessifs (R).

Il ressort de l'analyse génétique du phénotype « bande médio-dorsale large » (B) que le génome des individus B comporte un gène *B* dominant qui détermine, à l'état *BB* ou *Bb*, la réalisation de ce phénotype. L'allèle récessif *b*, à l'état homozygote, permet la réalisation de l'un ou l'autre des phénotypes R. Comme tous les gènes décelés jusqu'à présent chez les Sphéromes, *B* est autosomique. Il semble que *B*, comme le gène *ornatum* de *S. serratum*, soit responsable à la fois de la structure bande et de la couleur rouge brunâtre de cette bande.

Ces conclusions résultent du tri de portées issues de femelles récoltées ovigères et surtout de l'étude des descendances de croisements réalisés au laboratoire, dont les résultats globaux seront seuls donnés ci-dessous. Trois catégories de croisements ont été réussies :

1° des ♀♀ B fécondées par des ♂♂ B ont donné des B et des R dans des proportions ne différant pas significativement du rapport 3/1 (163 B et 57 R pour cinq croisements);

2° des ♀♀ B fécondées par des ♂♂ R (ou les croisements réciproques) ont produit, soit exclusivement des B (104 B pour deux croisements), soit des B et des R dans des proportions ne différant pas significativement du rapport 1/1 (140 B et 151 R pour six croisements);

3° des ♀♀ R fécondées par des ♂♂ R n'ont jamais donné que des R (268 R pour six croisements).

([1]) C. Bocquet, C. Lévi et G. Teissier, *Arch. Zool. Exp.*, 87, 1951, p. 245-297.
([2]) R. Lejuez, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1824.
([3]) Description par Daguerre de Hureaux, Hoestlandt, Lejuez, à paraître dans le *Bull. Inst. Sc. Chérifien*, Maroc.
([4]) C. Bocquet et H. Hoestlandt, *Arch. Zool. Exp.*, 98, Notes et Revue, 1, 1959, p. 1-11.
([5]) Les envois de *S. rugicauda* de l'été 1960 ont été faits par le Docteur Rasmussen, Université de Copenhague.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur l'action bactéricide des histones. Modifications de la perméabilité cellulaire.* Note (*) de MM. **Jean Guillaume**, **Jean-Claude Derieux** et **Roger Osteux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action bactéricide des histones-arginine s'accompagne d'une modification de la perméabilité cellulaire.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons établi qu'il existait une analogie certaine entre la fixation des histones-arginine (HA) sur les protéines et sur les bactéries, fixation parallèle à l'action bactéricide; ces constatations se trouvent renforcées par l'étude de l'influence du pH et des ions calcium sur les deux processus ([2]). Dans un deuxième temps, nous avons cherché si la fixation s'accompagnait d'autres phénomènes pouvant expliquer l'action léthale.

La fraction de HA utilisée a été décrite précédemment, ainsi que son pouvoir bactéricide vis-à-vis de la souche de *E. coli* 36 Burnet employée dans ce travail.

1. *Échanges du* ^{32}P. — Nous avons cultivé la souche bactérienne sur milieu BPG ([3]) en présence de phosphate marqué au ^{32}P, après lavage les bactéries sont mises en contact durant 1 h avec des concentrations variables de HA, puis centrifugées; les surnageants sont dialysés et la concentration en radiophosphore des diverses fractions est mesurée. Le tableau I montre que la quantité de composés radioactifs sortis de la cellule augmente parallèlement à la concentration en histones, jusqu'à la dose bactéricide; en outre, parmi ces composés, la proportion de produits dialysables est très grande. L'analyse chromatographique de cette fraction dialysable permet de séparer, à côté d'une quantité importante d'acide orthophosphorique, des nucléotides et des esters phosphoriques; la fraction adialysable ne présente aucun pic d'absorption caractéristique dans l'ultraviolet. L'analyse par électrochromatographie ([4]) des acides organiques,

Tableau I.

(La concentration de HA bactéricide à 100 % est située entre 200 et 400 μg/ml.)

Concentrations de HA (μg/ml).	% de radioactivité sortie dans le milieu extérieur, par rapport à la radioactivité incorporée.	
	Total.	Fraction dialysable.
0	9,5 %	7,7 %
100	21,3	16,6
200	25,7	20,7
400	50,9	44
600	47,4	42,6

dans les mêmes conditions, indique le passage à l'extérieur d'acide glutamique, d'acide aspartique et d'une faible quantité d'acide fumarique. Ces résultats suggèrent que la fixation des HA est accompagnée d'un trouble de la perméabilité, responsable de la sortie des métabolites de faible poids moléculaire.

2. *Activité β-galactosidasique.* — Les bactéries, incapables de se reproduire par suite du contact avec les HA, montrent une activité enzymatique considérablement augmentée (tableau II); cet accroissement est du même ordre de grandeur que celui qui résulte de l'action du toluène. Or, l'enzyme extraite des cellules par désintégration sonique est précipitée et totalement inhibée par les HA. Il est vraisemblable que les HA agissent sur la cellule intacte comme le toluène, en permettant un contact plus étroit entre l'enzyme et le substrat. D'autre part, il ne semble pas que les HA pénètrent à l'intérieur de la cellule, tout au moins durant la première heure de contact; en effet, dans le cas contraire, la β-galactosidase ne serait pas activée mais inhibée.

TABLEAU II.

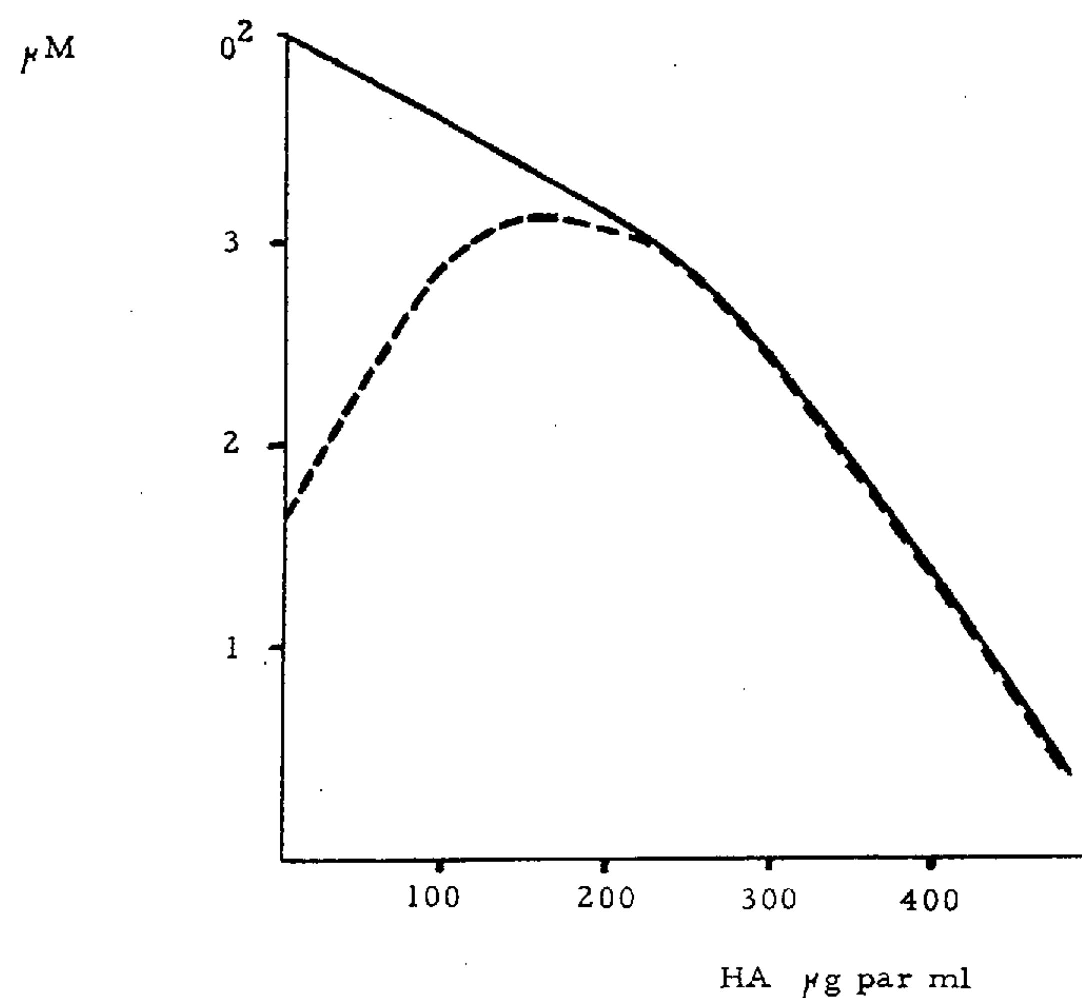
Activité β-galactosidasique d'une suspension bactérienne après contact avec diverses concentrations d'histones.

Unité d'activité : hydrolyse de 1 mμmole d'*o*-nitrophényl-β-D-galactoside en 1 mn sous un volume de 1 ml, à pH 7,2; lorsqu'il y a lieu, le toluène est ajouté à la concentration de 5% immédiatement avant la réaction enzymatique (la concentration bactéricide de HA en 45 mn est de 40 μg/ml).

Concentrations de HA (μg/ml).	Temps de contact avec les HA.			
	45 mn.		90 mn.	
	—	Toluène.	—	Toluène.
0	18	101	16	82
20	72	18	18	20
40	108	11	9	12
60	72	13	7	7
80	85	13	23	30

3. *Modifications de la respiration endogène.* — Nous avons constaté que des doses croissantes de HA, tout en inhibant l'oxydation du glucose par les formes végétatives de *E. coli* ([5]), augmentaient au contraire leur consommation d'oxygène en l'absence de substrat surajouté (*fig.*) : les HA, au fur et à mesure qu'elles se fixent sur les bactéries, provoqueraient une sortie des métabolites, qui seraient utilisés par les bactéries survivantes. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons traité une suspension de germes lavés par une dose bactéricide de HA; nous avons recueilli après centrifugation le surnageant [celui-ci est débarrassé, comme nous l'avons montré ([1]), des histones ajoutées] et nous l'avons mis en présence de nouvelles bacté-

ries : nous avons observé une augmentation de la respiration semblable à celle qui ressort de la figure.



Oxygène consommé en appareil de Warburg par 5.10^9 bactéries, en présence d'histones.

Résultats exprimés en micromoles d'oxygène consommé en 1 h.

En pointillé : respiration endogène.

En trait plein : respiration en présence de glucose (5 μM par fiole).

L'action bactéricide des HA s'accompagne donc d'une modification de la perméabilité provoquant la sortie de substances intracellulaires; cette modification ne semble pas provoquée par la pénétration des histones dans la cellule bactérienne.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) J. Guillaume, J.-C. Derieux et R. Osteux, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1942.

(2) J. Guillaume, R. Osteux et J.-C. Derieux, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).

(3) J. Guillaume, G. Martin et J.-C. Derieux, *Ann. Inst. Pasteur*, Lille, 10, 1958-1959, p. 159.

(4) R. Osteux, J. Guillaume, Tran Van Ky et J. Laturaze, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1150.

(5) M. Pelletier, M. Hénon et A. Delaunay, *Path. Biol.*, 8, 1960, p. 715.

(*Institut Pasteur de Lille* et *Service de Biochimie pharmaceutique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille*.)

MICROBIOLOGIE. — *Une Bactérie du sol capable d'utiliser, comme source de carbone, la fraction fixe de certaines oléorésines*, Pseudomonas resinovorans *n. sp.* Note de Mlles **Berthe Delaporte**, **Monique Raynaud** et M. **Philippe Daste**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Description d'une Bactérie : *Pseudomonas resinovorans*, ne produisant que dans certaines conditions un pigment fluorescent soluble, et capable d'utiliser, comme source de carbone, la colophane, l'acide abiétique, le phénanthrène, l'acide salicylique, le phénol, le *m*-crésol et le naphtalène.

Poursuivant des recherches sur la dégradation des acides résiniques par les Bactéries, deux d'entre nous (1) ont isolé du sol d'un champ de Blé de la région de Poitiers (Grand-Pont, Vienne) un germe présentant la particularité de pouvoir utiliser comme source de carbone la fraction fixe de certaines oléorésines. Cette Bactérie, différente du *Flavobacterium resinovorum* Delaporte et Daste (2), (3) semble n'avoir encore fait l'objet d'aucune description. La présente Note précise les caractéristiques essentielles de ce microbe.

Dans les cultures âgées de 24 h à 30° C sur gélose nutritive, au bouillon de viande peptoné, cette Bactérie se présente sous la forme de petits bâtonnets très mobiles ayant 0,6 à 0,7 × 2,0 à 2,5 μ, isolés ou par deux, hyalins, à extrémités légèrement arrondies. Sur gélose au bouillon de haricot peptoné et saccharosé les dimensions sont légèrement plus grandes : 0,8 à 0,9 × 2,0 à 3,5 μ. Cette Bactérie est Gram négative et ne produit pas de spores. Les colorations spéciales montrent la présence d'un cil polaire (*fig.*). Les corps bactériens sont quelquefois légèrement courbés.

Sur *gélose nutritive*, les colonies sont très petites, translucides avec de petites moirures; elles sont arrondies ou très irrégulières avec de petites digitations. Les colonies se trouvant dans l'épaisseur de la gélose en boîte de Petri sont très petites, en forme de lentille. Sur gélose au bouillon de haricot peptoné et saccharosé, elles sont analogues, plus petites, translucides, bleutées, d'épaisseur irrégulière et souvent à bords très découpés.

Sur *gélose nutritive inclinée*, la culture de 24 h à 30° C est épaisse, à bords minces, lisse ou presque lisse, légèrement brillante, translucide, incolore. Sur gélose au haricot peptonée et saccharosée, elle est moyennement épaisse, à bourrelet central, lisse ou mamelonnée selon les endroits, brillante, translucide, de couleur légèrement blanc crème. Les cultures ne sont pas pigmentées; la gélose peut brunir légèrement après quelques jours.

La *gélatine* n'est pas liquéfiée; la culture est festonnée, irrégulière, de couleur blanc légèrement crème.

Le *bouillon nutritif* est presque clair, il se forme un voile assez épais dont la partie centrale descend en forme de bonnet de coton qui se désa-

grège en fils et draperies sur toute la hauteur du tube; il reste un anneau sur le bord. Le dépôt est léger. Après 6 jours, on peut voir, quelquefois, dans la partie supérieure, un pigment légèrement jaune, diffus.

Sur *pomme de terre*, culture assez mince, crémeuse, brillante, qui devient brun clair.

Le *lait* n'est ni coagulé, ni peptonisé; il est très faiblement alcalinisé (pH 7,2).

Cette Bactérie donne, sur certains milieux de culture, une fluorescence verte en lumière de Wood (lampe Mazda à vapeur de mercure), mais elle ne produit d'ordinaire pas de pigment. Elle est aérobie stricte (en gélose VF où elle donne un pigment diffus jaune verdâtre sur 4 mm de hauteur).

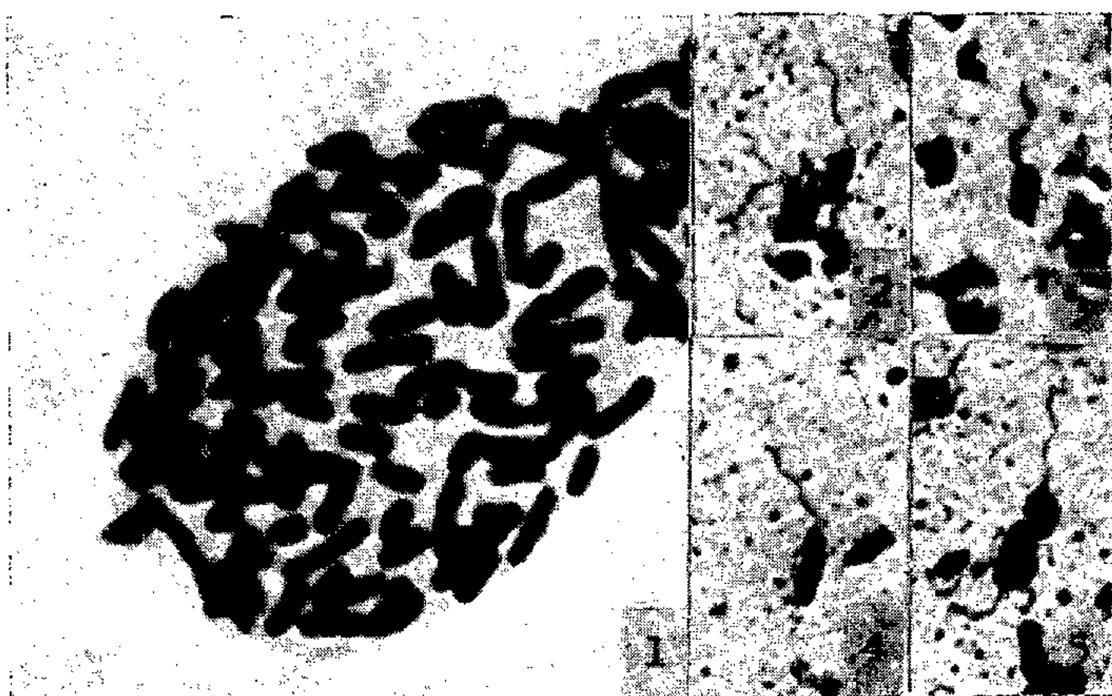


Fig. 1. — Culture de 24 h à 29° C (G × 2 600).
Fig. 2 à 5. — Coloration de cils.
Fig. 2, 4 et 5. — (G × 1930).
Fig. 3 (G × 2 080).

Elle pousse bien sur gélose au soja et en bouillon contenant 7 % de chlorure de sodium, mais non avec 10 % de ce sel.

Elle produit des traces très faibles de nitrites à partir de nitrates et ne donne pas de gaz à partir de nitrates en anaérobiose.

Elle ne produit pas d'indol.

Elle pousse bien à 28-30 et 37° C, mais ne se développe ni à 42, ni à 5° C.

Cette Bactérie n'acidifie pas : l'arabinose, le xylose, le rhamnose, le glucose, le fructose, le galactose, le mannose, le lactose, le maltose, le saccharose, le raffinose, l'inuline, la salicine (salicoside), la dextrine, le glycérol, le mannitol, l'inositol et le dulcitol. Elle hydrolyse à peine l'amidon soluble.

La recherche de la cytochrome oxydase est positive.

Ce microbe se développe bien sur gélose à la colophane, au baume du Canada ou à l'acide abiétique (4). On observe en particulier le phénomène d'attaque en profondeur de la résine, déjà décrit dans le cas du *F. resi-*

novorum, et qui se traduit par l'apparition de zones translucides envahissant progressivement le milieu. A 30° C, la décomposition semble totale au bout de trois à quatre mois. Nous avons déjà signalé ([1]) que ce germe est doué du pouvoir d'utiliser le phénanthrène comme unique source de carbone. Or il est également capable d'assimiler l'acide salicylique dans les mêmes conditions. De telles constatations suggèrent que la dégradation des acides résiniques par cette Bactérie s'effectue suivant un processus semblable à ceux mis en évidence par Tausson ([5]) et par Rogoff et Wender ([6]) dans le cas de germes « phénanthrènovores ». Il peut aussi utiliser le phénol, le métacrésol et le naphtalène dans les milieux de Gray et Thornton ([7]) : il produit une opalescence du milieu; dans le cas du naphtalène on observe la disparition progressive des cristaux de carbure à la surface des tubes de culture.

Cette Bactérie pourrait être rapprochée du *Pseudomonas rathonis* décrit par ces derniers auteurs, mais elle s'en distingue par trop de caractères pour ne pas être considérée comme nettement différente. Nous proposons de la nommer *Pseudomonas resinovorans* pour rappeler ses propriétés métaboliques très particulières ([8]).

([1]) M. Raynaud et Ph. Daste, *Bull. Soc. Fr. Physiol. végét.*, 1960 (sous presse).

([2]) B. Delaporte et Ph. Daste, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 831.

([3]) Ph. Daste, *Rev. Cytol. et Biol. végét.*, 19, Suppl. I, 1958, 251 pages.

([4]) Les détails pratiques de préparation de ces milieux ont été décrits dans le Mémoire de Ph. Daste ([3]).

([5]) W. O. Tausson, *Planta*, 5, 1928, p. 239.

([6]) M. H. Rogoff et I. Wender, *J. Bact.*, 73, 1957, p. 264.

([7]) P. H. H. Gray et H. G. Thornton, *Cbl. Bakt.*, II, 73, 1928, p. 74.

([8]) Nous déposons cette Bactérie dans les Collections suivantes : Institut Pasteur de Paris, *American Type Culture Collection*, Washington, D. C., États-Unis et *National Collection* of *Industrial Bacteria*, Chemical Research Laboratory, Teddington, Middlesex, Grande-Bretagne.

(Laboratoire de Biologie végétale de la Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris et *Laboratoire de Microbiologie de la Faculté des Sciences de Poitiers.)*

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le Président, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre de la Division des applications de la science à l'industrie, vacante par la mort de M. *Pierre Chevenard*, présente la liste suivante :

En première ligne............	M.	**MAURICE PONTE.**
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*....	MM.	**PIERRE AILLERET.**
		PAUL BASTIEN.
		JACQUES POMEY.
		LÉON VELLUZ.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1960.

(*Suite et fin.*)

Separatum *Experientia*, vol. XVI/4, 1960 : *Ueber eisenhaltige Wachstumsfaktoren, die Sideramine, und ihre Antagonisten, die eisenhaltigen Antibiotika Sideromycine*, von H. BICKEL, ERNST GÄUMANN, W. KELLER-SCHIERLEIN, V. PRELOG, E. VISCHER, A. WETTSTEIN und H. ZÄHNER. Basel, Schweiz, Birkhäuser Verlag; 1 extrait 29,5 cm.

Comité de la terminologie technique. *Terminologie d'enrichissement. Matières premières. Solides fossiles.* Moscou, Académie des sciences de l'U.R.S.S., 1957; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Id. *Travaux terminologiques en U.R.S.S. dans le domaine de l'Électrotechnique théorique et proposition de l'Académie des sciences de l'U.R.S.S. au sujet du vocabulaire électrotechnique international* (Groupe 05. Définitions fondamentales). Moscou, Académie des sciences de l'U.R.S.S., 1957; 1 fasc. 26 cm (en langues russe et française).

Id. *Terminologie de l'Électrotechnique théorique.* Moscou, Académie des sciences de l'U.R.S.S., 1958; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Id. *Les machines électriques* et *Les diélectriques*. Moscou, Académie des sciences de l'U.R.S.S., 1960; 2 fasc. 22 cm (en langue russe).

Sophus Lie gesammelte Abhandlungen. Herausgegeben von der Akademie der Wissenschaften zu Leipzig und den norwegischen mathematischen Veiren, durch *Friedrich Engel* und *Poul Heegaard.* Siebenter Band. Leipzig, B. G. Teubner; Oslo, H. Aschehoug, 1960; 1 vol. 24 cm.

1451-1951. *The university of Glasgow through five centuries.* Published by the University in commemoration of the fifth centenary, 1951; 1 fasc. 24,5 cm.

A Study on air pollution diffusion and sampling, by LOUIS ADOLF CLARENBURG. Thèse. Utrecht, Drukkerij Schotanus, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

Geology and mineral resources of Japan. Second edition. Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan, Geological survey of Japan, 1960; 1 vol. 26,5 cm.

The Geological survey of Japan, its history, organization and work, by KATSU KANEKO. Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan, Geological survey of Japan, 1960; 1 fasc. 26 cm.

Précis de Microscopie, par M. LANGERON. Paris, Masson, 1949; 1 vol. 20,5 cm.

Sobranie Sotchinenii (Recueil de travaux). Tome III, par S. N. BERNSTEIN. Moscou, Académie des sciences de l'U.R.S.S., 1960; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Selected scientific papers, by BALTHASAR VAN DER POL. Vol. I et II. Edited by H. BREMMER and C. J. BROUWKAMP, with an introduction by H. B. G. CASIMIR. Amsterdam, North-Holland publishing Company, 1960; 2 vol. 27 cm.

Travaux d'élévation et transport dans la construction d'habitations collectives, par C. C. Ataeb. Moscou, Académie des sciences de l'U. R. S. S., 1960; 1 vol. 20 cm.

Risö. The research establishment of the Danish Atomic energy Commission. Second edition, 1960; 1 fasc. 21 cm.

L'abandon de la science par le savant de génie, par Jean Pelseneer. Extrait de la revue *Le flambeau,* nos 7-8, 1960. Bruxelles, Imprimerie des sciences; 1 fasc. 22 cm.

Annuaire du Collège de France, 60e année, Paris. Imprimerie nationale, 1960; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Bulletin d'archéologie marocaine. Tome III, 1958-1959. Casablanca, Edita; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Louis Fage).

Flore de Madagascar et des Comores (plantes vasculaires). 189e famille : *Composées,* par Henri Humbert. Tome I. Paris, Firmin Didot et Cie, 1960; 1 vol. 25 cm.

Comité national Ferrié. Commémoration des cinquantenaires des premières émissions de signaux radiotélégraphiques pour la transmission de l'heure et la mesure des longitudes et de la création du grand poste radiotélégraphique souterrain de la Tour Eiffel; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. André Danjon).

Hommage à la mémoire de Maurice de Broglie, 1875-1960, par Jean-Jacques Trillat, in *Revue de l'*Aluminium, no 278, 1960; 1 extrait 27 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XC. *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté,* Paris, 12-14 octobre 1959. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1960; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Georges Chaudron).

The Carlsberg foundation's oceanographical expedition round the World 1928-1930 and previous « Dana » expeditions. Dana — Report no 52. *Oxycephalidæ Amphipodes Pélagiques,* par Louis Fage. Copenhagen, Andr. Fred. Host and Son, 1960; 1 fasc. 31,5 cm.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1961.

La diatomite (Kieselgur). Les diatomées et leurs emplois dans l'industrie, par Jules Van den Broeck, 3e édition. Paris, Imprimerie d'Astorg, 1960; 1 vol. 25 cm.

L'échosondage de l'atmosphère, par Jean Lugeon. Extrait des *Annalen der Schweizerischen meteorologischen Zentralanstalt,* 1959. Zurich, City Druck Ag, 1960; 1 fasc. 29,5 cm.

Comptes rendus du IXe Congrès international de Botanique, Montréal, 19-29 août 1959. Vol. I : *Programme*; Vol. II : *Résumés.* Ottawa, The Runge Press limited, 1959; 2 vol. 24,5 cm.

The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions, vol. 4, by Jean Timmermans. New York, London, Interscience publishers, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Federacion de empleados de la Universidad de La Habana. *La reforma integral de la Universidad de La Habana.* 1960, año de la reforma agraria; 1 fasc. 22 cm.

La Universidad de La Habana, *Sintesis historica. El escudo de la universidad y su simbolismo,* par Luis F. Leroy y Galvez. La Habana, 1960; 1 fasc. 23 cm.

Biblioteca Academiei republicii populare romîne. Seria de biobibliografii, 12. *Emanoil C. Teodorescu* (1866-1949). Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 fasc. 20,5 cm.

D. Danielopolu opere alese, de ST.-M. MILCU. Bucuresti, Academiei republicii romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Procese cu legaturi complete, de G. CIUCU ŞI R. THEODORESCU, *in* Colectia *Teoria probabilitatilor*, I. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Fauna republicii populare Romîne. *Trochelminthes*. Vol. II, fasc. II : *Rotatoria*, de LUDOVIC RUDESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Chirurgia arborelui bronhic, studii experimentale si clinice, de O. T. ILIESCU, V. CAPATINA, GH. NICULESCU, T. GIURGIU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Morfopatologia aparatului renal, de LEONIDA GEORGESCU, MARIANO DIMITRU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Tehnica reactoarelor nucleare, de L. DOBRESCU. Bucuresti, Editura Academiei populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, von HERMANN STAUDINGER. Neudruck, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1960; 1 vol. 25,5 cm.

Adelie penguin rookeries in the Ross Sea region, by H. J. HARRINGTON. Reprinted from *Notornis*, vol. 9, nº 2, 1960; 1 extrait 21,5 cm.

Trasformazioni termoelastiche finite. Solidi Vincolati, di ANTONIO SIGNORINI. Estratto dagli *Annali di Matematica pura ed applicata*, serie IV, tomo LI (1960). Bologna, Nicola Zanichelli Editore, 1960; 1 fasc. 28 cm (présenté par M. Émile-Georges Barrillon).

Sulla statica dei sistemi elastici Vincolati, di ANTONIO SIGNORINI, dagli *Atti del VI Congresso dell' Unione matematica italiana*, Napoli, 1959; 1 extrait 24,5 cm (présenté par M. Émile-Georges Barrillon).

Questioni di elasticità non linearizzata. Conferenze tenute presso l'Istituto nazionale di alta matematica negli anni 1959 e 1960, di ANTONIO SIGNORINI. Roma, Edizioni cremonese, 1960; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Émile-Georges Barrillon).

Chromatographie de partage gaz-liquide. Applications au contrôle des médicaments, par SUZANNE LONGUEVALLE. Paris, Société d'éditions d'enseignement supérieur, 1960; 1 vol. 24 cm (présenté par M. René Fabre).

Constitutional Science. Part II. *Cause and Therapy of gastroentric chronic diseases, such as gastric Ulcer, Autointoxication*, etc., par YOSHIO OKAHARA. Tokyo, Research Institute of constitutional Science, 1960; 1 fasc. 25,5 cm.

Académie des sciences de Lettonie. Bibliothèque fondamentale de l'Académie des sciences de Lettonie. *Informations*, 1960; 1 fasc. 20 cm (en langue russe).

Libro homenaje al Dr Eduardo Caballero y Caballero. Jubileo 1930-1960. Mexico, Secretaria de educacion publica, 1960; 1 vol. 23 cm.

Michael Faraday and the evolution of the concept of the electric and magnetic field, by L. PEARCE WILLIAMS, in *Nature*, vol. 187, nº 4379, 1960; 1 fasc. 21 cm.

Trattato di Zoologia, di UMBERTO D'ANCONA. Seconda edizione. Torino, Unione tipografico-editrice torinese, 1960; 1 vol. 25 cm.

Signification de la relativité. Compléments. Appendice à la cinquième édition de *The meaning of relativy* (décembre 1954), par ALBERT EINSTEIN. Traduit de l'anglais par MAURICE SOLOVINE et MARIE-ANTOINETTE TONNELAT. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Les transformations intégrales à plusieurs variables et leurs applications, par HUGUETTE DELAVAULT, in *Mémorial des sciences mathématiques*, fasc. CXLVIII. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Cahiers scientifiques. Fasc. XXVI : *Cours d'analyse de l'École polytechnique*. Tome II : *Représentations. Fonctions analytiques*, par JEAN FAVARD. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 24 cm.

Les grands problèmes des sciences. XI. *Recherche sur la notion de système physique*, par Mme F. AESCHLIMANN. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 24 cm.

Lavoisier et la révolution française. II. *Le journal de Fougeroux de Bondaroy*, par LUCIEN SCHELER, édité avec la collaboration de W. A. SMEATON. Paris, Hermann, 1960; 1 vol. 19 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Étude de la fluorescence des gaz rares excités par des particules nucléaires chargées. Utilisation pour la détection des rayonnements nucléaires par scintillation*, par LYDIE KOCH, Rapport C. E. A. n° 1532. *Influence des conditions de laminage et de recuit sur la texture et les propriétés mécaniques du zirconium*, par J. ORSSAUD, Rapport C. E. A. n° 1542. *Nouvelles déterminations des tensions de vapeur des isotopes du néon*, par ÉTIENNE ROTH, Rapport C. E. A. n° 1666. (Thèses), Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 3 fasc. 27 cm.

International Union of Geodesy and Geophysics. XIIth general assembly Helsinki, July-august 1960. *International association of meteorology and atmospheric physics. Report of Proceedings*. Publication IAMAP, n° 12/*b*. London, 1960; 1 fasc. 23 cm.

G.-F. Rouelle : an eighteenth-century chemist and teacher, by RHODA RAPPAPORT, in *Chymia*, vol. 6, 1960; 1 fasc. 23 cm.

A search for faint blue stars. XXII. *The star density in High galactic latitude*, by WILLEM J. LUYTEN. Minneapolis, The Observatory University of Minnesota, 1960; 1 fasc. 26,5 cm.

Résolutions du 3e Congrès de la Société panunioniste astronomo-géodésique, 6-11 avril 1960, à Kiev. Moscou, 1960; 1 fasc. 21 cm (en langue russe).

A Ciba foundation symposium on adrenergic mechanisms, by J. R. VANE, of G. E. W. WOLSTENHOLME and MAEVE O' CONNOR. London, J. and A. Churchill Ltd, 1960; 1 vol. 21 cm.

Ciba foundation study group n° 6. *Metabolic effects of adrenal Hormones* in honour *G. W. Thorn*, by G. E. W. WOLSTENHOLME and MAEVE O' CONNOR. London, J. and A. Churchill Ltd., 1960; 1 vol. 19 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 FÉVRIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur ÉMILE HENRIOT,
Correspondant dans la Section de physique,
par M. **GUSTAVE RIBAUD**,

ÉMILE HENRIOT est né à Besançon, le 2 juillet 1885. Après de brillantes études secondaires il entre à l'École Normale Supérieure; reçu à l'agrégation des sciences physiques en 1908, il prépare, dans cette école, comme agrégé préparateur, une thèse de doctorat.

Après la soutenance de cette thèse en 1912, il est appelé à enseigner à l'Université libre de Bruxelles où il fera toute sa carrière universitaire, interrompue seulement par les deux guerres mondiales. La première le conduira sur le front français dans une section de repérage par le son et lui vaudra la croix de guerre française; au cours de la seconde guerre, replié à Alger en 1940, il y enseigne à la Faculté des sciences jusqu'en 1945, date de son retour à l'Université de Bruxelles qu'il ne quittera plus jusqu'à sa mise à la retraite en 1955.

Brillant professeur, dévoué à ses élèves, son enseignement et ses qualités morales lui avaient valu la considération et l'amitié de tous les universitaires belges.

Les nombreuses distinctions belges qui ont couronné sa carrière universitaire : Grand officier de l'ordre de la couronne, Commandeur de l'ordre de Léopold, Membre associé de l'Académie royale de Belgique, suffisent à en témoigner.

Le roi Albert, avant sa mort prématurée, lui prodiguait les plus grandes marques d'estime; souvent invité au château de Laeken, Henriot, dans une intimité qu'il se plaisait à évoquer, avait été pendant plusieurs années le conseiller scientifique du prince Léopold.

Nous ajouterons qu'avec un dévouement total, il assuma longtemps les fonctions de secrétaire scientifique du Conseil international scientifique Solvay, qu'il n'abandonna qu'en 1956.

Lauréat de notre Académie en 1932 (prix Hughes), il en devenait Correspondant en 1947; il était officier de la Légion d'honneur.

Resté très attaché à la Belgique qu'il ne quitta, nous l'avons vu, qu'au cours des évènements tragiques des deux guerres mondiales, il vient de s'éteindre, le 1er février 1961, dans sa demeure de la proche banlieue de Bruxelles; il repose au cimetière de Schaerbeek, sur cette terre belge qui fut pour lui une seconde patrie.

La carrière scientifique d'Émile Henriot a connu, du fait des circonstances, une grande diversité. Dans son travail de thèse, poursuivi entre 1908 et 1912 au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, il entreprenait l'étude, très délicate à l'époque, de la radioactivité des sels alcalins. Des physiciens chevronnés avaient apporté sur la question des affirmations erronées, en particulier l'influence des rayons cathodiques sur le rayonnement de ces sels. Henriot, par des mesures très soignées, effectuées sur des sels de très grande pureté, démontre, sans conteste, le caractère atomique et spontané de ce rayonnement, indépendant de la température et auquel la déviation par le champ magnétique conférait tous les caractères des rayons β. Les travaux ultérieurs sur le sujet ont permis de compléter, sur certains points, les résultats de l'auteur, mais n'en ont aucunement modifié l'essentiel.

Dans la suite, orienté vers l'Optique, Henriot, abordant l'influence de molécules voisines sur le rayonnement d'une molécule vibrante, montre que le terme correspondant dans la formule de Lorentz ne dépend que de la régularité de la distribution des molécules voisines; ce terme s'annule en particulier si la régularité est parfaite. Cette idée a servi de base à quelques travaux intéressants de R. de Mallemann et conduit à d'importants développements théoriques.

Abordant la biréfringence naturelle des solides, un essai d'évaluation du terme d'anisotropie moléculaire et du terme de structure lui montre que leur ordre de grandeur est le même et de sens opposé. Contrairement à l'opinion alors admise que la biréfringence du verre comprimé ne dépend pas de la longueur d'onde, il montre que cette biréfringence suit approximativement la loi de Havelock, conclusion confirmée par une étude très originale du dédoublement, obtenu pour la première fois, d'un rayon naturel traversant une lame transparente fléchie. Il apporte également une solution élégante à la mesure du rapport des retards absolus dans la biréfringence par déformation.

Mais l'œuvre la plus originale semble bien être la réalisation par Henriot d'énormes vitesses angulaires, au moyen d'une toupie suspendue au-dessus d'un puissant jet gazeux, agissant comme support et provoquant sa rapide rotation. Les recherches, effectuées d'abord dans son laboratoire de l'Université libre de Bruxelles, puis en collaboration avec M. Huguenard au Conservatoire des Arts et Métiers, ont permis de dépasser des forces centrifuges de l'ordre de plusieurs milliers de fois la force de pesanteur. Continuées

aux États-Unis, en particulier par Beams, ces études ont conduit à la réalisation d'ultra centrifugeuses dont le succès s'est affirmé de plus en plus dans les laboratoires de recherches.

On ne saurait trop souligner l'importance et la qualité de l'œuvre scientifique d'Émile Henriot. Mais le chercheur était doublé d'un maître incontesté, entièrement dévoué à son enseignement. Trois de ses anciens élèves sont actuellement professeurs dans les universités de Bruxelles et de Gand, l'un est professeur à Princeton, un autre dirige la section de microscopie électronique au " Bureau of Standards de Washington ".

Ses qualités d'homme étaient à la hauteur de son tempérament de chercheur et de professeur, son affabilité, sa modestie, son sens de l'humour, sa cordialité dans l'amitié lui avaient conquis tous les cœurs. Et nos confrères belges, tous ses anciens élèves, pleurent avec nous le savant et l'ami.

A Mme Henriot qui fut son élève, puis sa digne et dévouée compagne, à ses enfants, notre Académie adresse ses plus vives condoléances.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Martin Buber**, Président de l'**Académie Israélienne des sciences et des lettres de Jérusalem**, annonce l'inauguration de cette Académie et communique le texte de ses statuts.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Jean-Jacques Trillat**, une brochure intitulée : *Voyage au Japon*, texte d'une conférence faite par lui à Besançon, devant l'Académie des sciences, belles-lettres et arts de cette ville, le 17 novembre 1958;

par M. **Maurice Collignon**, un fascicule du *Lexique stratigraphique international* : Volume IV : *Afrique*, fascicule II : *Madagascar* (*supplément*), par lui-même et M. **Henri Besairie.**

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Correspondance du P. Marin Mersenne, Religieux minime*, commencée par Mme Paul Tannery, publiée et annotée par Cornélis de Waard. VI. 1636-1637.

2° École nationale supérieure d'électrotechnique, d'électronique et d'hydraulique. Laboratoire de génie électrique. *Travaux et Publications.*

3° *Det Norske videnskaps-Akademi i Oslo.* 1857-1957, av Leiv Amundsen. II.

4° Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources. Septième Assemblée générale, Varsovie, juin 1960. *Procès-verbaux.*

5° *Berthollet cherche la composition de l'acier*, par Pierre Lemay.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Division des applications de la science à l'industrie, en remplacement de M. *Pierre Chevenard*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
Nombre de votants	65	66	65
	Nombre de suffrages.		
M. Léon Velluz	29	29	33
M. Maurice Ponte	20	28	27
M. Jacques Pomey	8	5	1
M. Paul Bastien	7	4	3
M. Pierre Ailleret	1		
Bulletins blancs			1

M. **Léon Velluz**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Systèmes diophantiens linéaires en affinité à n inconnues* [1]. Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Si le domaine du système strict, large ou mixte se déduit d'un polyèdre entier par une affinité entière de rapport n, le nombre de ses solutions est la somme d'une fonction linéaire et d'une fonction périodique de n. Il vérifie une relation de récurrence et a une fraction génératrice.

Théorème 1. — *Soit* P *un polyèdre entier et* P_n *le polyèdre déduit de* P *par l'affinité entière* $Z' = nZ$ [2]. *Le nombre de points entiers intérieurs à* P_n *est la somme d'une fonction linéaire et d'une fonction périodique de n :* $i_n = An + \Phi(n)$.

1. P *est un tronc de prisme* T, dont une base est dans XOY et dont les arêtes latérales sont parallèles à OZ. — Soit $aX + bY + cZ = d$, où $(a, b, c) = 1$, le plan de la seconde base. Divisons n par c : $n = qc + r$. Les plans $aX + bY + [cZ/(qc + r)] = d$ et $aX + bY + \{cZ/[(q+1)c + r]\} = d$ découpent sur la droite $X = \alpha$, $Y = \beta$ (α, β entiers) un segment, dont la longueur est l'entier $l = d - a\alpha - b\beta$. Le nombre de points entiers situés sur la droite entre les plans $Z = 0$ et $aX + bY + (cZ/n) = d$ est donc $ql + l'$, où l' ne dépend que de r.

2. P *est un polyèdre convexe.* — Le contour apparent dans la direction OZ partage la surface de P_n en deux nappes. Soient i_2, i_1, p les nombres de points entiers situés entre la nappe supérieure et XOY, entre la nappe inférieure et XOY, sur la nappe inférieure (contour excepté) : $i = i_2 - i_1 - p$. i_2 compte les points entiers intérieurs à des troncs de prismes T (i'_2), les points entiers situés dans les trapèzes qui les cloisonnent (i''_2) et ceux qui se trouvent sur les bases communes à de tels trapèzes (i'''_2). Or i'_2 et i'''_2 sont de la forme $An + \Phi(n)$ d'après 1 et i''_2 l'est d'après le théorème 1 de [32]. Il en est donc de même pour i_2 et i_1, ainsi que pour p ([32], th. 2) et par suite pour i.

3. P *est un polyèdre concave.* — On le considère comme différence de deux sommes de polyèdres convexes.

Corollaire. — *Soit* α *la période de la fonction* $\Phi(n)$. i_n *vérifie les relations*

$$(1) \qquad i_n - i_{n-1} - i_{n-\alpha} + i_{n-\alpha-1} = 0, \qquad \frac{f(X)}{(1-X)(1-X^\alpha)} = \sum_0^\infty i_n X^n,$$

où $f(X)$ *est un polynome de degré* α *au plus. Par convention* i_0 *est égal au nombre de points entiers intérieurs à la projection de* P *sur* XOY, *changé de signe.*

Ex. 1 : Trouver le nombre N de solutions entières du système

$$25X + 25Y - 2Z < 0, \qquad -25X + 125Y + 2Z > 0, \qquad 125X - 25Y + 2Z > 0,$$
$$25X + 25Y + 4Z < 150.$$

Le domaine se déduit par l'affinité entière $Z' = 25\,Z$ du tétraèdre T (0, 0, 0) (2, 0, 1) (0, 2, 1) (— 1, — 1, 2). $\Phi(n)$ a pour période 4 (th. 2 qui suit). Pour $n = 4\,K + 1$, $i_n = an + b$; par $i_1 = 3$, $i_5 = 15$ on on trouve $i_n = 3n$. D'où $i_{25} = \underline{N = 75}$.

Ex. 2 :

$$nX + nY - 2Z < 0, \qquad -nX + 5nY + 2Z > 0, \qquad 5nX - nY + 2Z > 0,$$
$$nX + nY + 4Z < 6n.$$

P est le tétraèdre T de l'exemple 1. $N_n = an + b_r$, où r est le reste de n par 4. $N_0 = -3$ [car le triangle (2, 0) (0, 2) (— 1, — 1) renferme 3 points entiers] et $N_4 = 9$ donnent $b_0 = -3$ et $a = 3$. $N_{1,2,3} = 3, 4, 8$ donne $b_{1,2,3} = 0, -2, -1$. Ou encore

$$N_n = 3n - \frac{3}{2} - (-1)^n + \frac{1}{2}\left(\sin\frac{n\pi}{2} - \cos\frac{n\pi}{2}\right).$$

N_n vérifie les relations

$$N_n - N_{n-1} - N_{n-4} + N_{n-5} = 0, \qquad \frac{-3 + 6X + X^2 + 4X^3 + 10X^4}{(1-X)(1-X^4)} = \sum_0^\infty N_n X^n.$$

En plus de i_0, facile à déterminer, la relation de récurrence (1) exige α termes initiaux. On peut en général réduire considérablement le nombre de ces termes par ce qui suit.

Produit caractéristique $\pi(t)$ *d'un polyèdre entier* P *dans une affinité entière* $Z' = nZ$. — Soit $a_1X + b_1Y + c_1Z = d_1$ le plan-support d'une face de P, où l'on peut supposer $(a_1, b_1, c_1) = 1$, le plan étant réticulaire. Le tableau $(c_1, c_2, \ldots, c_m)$, où figurent les c de toutes les faces, est *la caractéristique* de P. $\pi(t)$ est le produit $(1 - t^{c_1})(1 - t^{c_2}) \ldots (1 - t^{c_m})$, simplifié de manière que $1 - t$ n'y figure qu'au carré et tout autre facteur $1 - \theta t$ qu'à la puissance 1.

Théorème 2. — *Soient* $(c_1, c_2, \ldots, c_m)$ *et* $\pi(t) = 1 + \alpha_1 t + \ldots + \alpha_s t^s$ *la caractéristique et le produit caractéristique du polyèdre entier* P *dans l'affinité entière* $Z' = nZ$. *La période de* $\Phi(n)$ *dans* $i_n = an + \Phi(n)$ *est le plus petit commun multiple des c.* i_n *vérifie les relations*

$$i_n + \alpha_1 i_{n-1} + \ldots + \alpha_s i_{n-s} = 0, \qquad \frac{f(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty i_n t^n,$$

où $f(t)$ *est un polynome de degré moindre que* $\pi(t)$. (Si P est convexe, $i_0 = -i'$ de sa projection sur XOY.)

Ex. 3 :

$$X + Y + \frac{Z}{n} > 0, \qquad -X + Y + \frac{Z}{n} > 0, \qquad X + 7Y - \frac{5Z}{n} < 0,$$

$$X - 2Y + \frac{Z}{n} > 0, \qquad X - 5Y + \frac{7Z}{n} < 12.$$

Le domaine est déduit par l'affinité entière $Z' = nZ$ de la pyramide P qui a pour sommet l'origine et pour base le parallélogramme $(0, -1, 1)$ $(-2, 0, 2)$ $(1, 2, 3)$ $(3, 1, 2)$. $\pi = (1 - X^5)(1 - X^7) = 1 - X^5 - X^7 + X^{12}$. Donc

$$N_n - N_{n-5} - N_{n-7} + N_{n-12} = 0.$$

Il suffit donc de compter N_n pour n de 1 à 11 pour pouvoir calculer par récurrence tout N_n. [La projection de P sur XOY est le parallélogramme $(0, -1)$ $(-2, 0)$ $(1, 2)$ $(3, 1)$, dont $i' = 6$; donc $N_0 = -6$.] Ainsi

$$N_{12} = N_7 + N_5 - N_0 = 27 + 20 + 6 = 53.$$

Calculons directement N_{250}, par exemple. La période de $\Phi(n)$ est $5.7 = 35$. Pour $n = 35K + 5$, $N_n = an + b$; par $N_5 = 20$, $N_{40} = 181$ on trouve $N_n = (23n/5) - 3$. D'où $\underline{N_{250} = 1147}$.

On a vu un théorème analogue pour les polygones ([32]), th. 2). Plus généralement :

Théorème 3 (3). — *Soient* P *un polyèdre k-dimensionnel, entier dans un réseau à k dimensions d'axes* $OX_1, OX_2, \ldots, OX_k$, P_n *le polyèdre déduit de* P *par la transformation* $X'_1 = nX_1$ *et* i_n *le nombre de points entiers intérieurs à* P_n. *Soient* $a_1 X_1 + b_1 X_2 + \ldots + l_1 X_k = r_1$ *l'équation d'une des variétés linéaires* $k-1$*-dimensionnelles qui limitent* P *et* $\pi(t) = 1 + \alpha_1 t + \ldots + \alpha_s t^s$ *le produit* $(1 - t^{a_1})(1 - t^{a_2}) \ldots (1 - t^{a_m})$, *où figurent les a de toute la frontière de* P, *simplifié de manière que* $1 - t$ *n'y figure qu'au carré et tout autre facteur* $1 - \theta t$ *qu'à la puissance* 1.

$i_n = An + \Phi(n)$, *où* A *est une constante et* $\Phi(n)$ *une fonction qui a pour période le plus petit commun multiple des a, et vérifie les relations*

$$i_n + \alpha_1 i_{n-1} + \ldots + \alpha_s i_{n-s} = 0, \qquad \frac{f(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty i_n t^n,$$

où $f(t)$ *est un polynome de degré moindre que* $\pi(t)$. *Par convention, si* P_0 *est convexe,* i_0 *est le nombre de points entiers intérieurs au polyèdre projection de* P *sur* $(OX_2, OX_3, \ldots, OX_k)$, *changé de signe.*

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) Suite de la Note [32], *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 971.

(2) On suppose donc que n est entier et que (OX, OY, OZ) est un trièdre de base du réseau (c'est-à-dire que ses axes portent trois arêtes d'un parallélépipède de base).

(3) Je publierai ultérieurement la démonstration de ce théorème.

ALGÈBRE. — *Sur les représentations factorielles des C^*-algèbres.* Note (*) de M. **Alain Guichardet**, transmise par M. Gaston Julia.

Si A est une C^*-algèbre, on sait qu'une représentation irréductible π de A, telle que $\pi(A)$ contienne tous les opérateurs à trace, est déterminée à une équivalence près par son noyau; le problème se pose de savoir s'il existe un résultat analogue pour les représentations factorielles, l'équivalence étant remplacée par la quasi-équivalence. On le résout ici par la négative.

1. *Préliminaires.* — Soit G le groupe des transformations $x \to ax + b$ où (a, b) est de la forme $(2^n, l/2^m)$ (l, m, n entiers); G est produit semi-direct du sous-groupe G_0 des éléments $(a, 0)$ et du sous-groupe distingué G_1 des éléments $(1, b)$. Soit A (resp. A_1) l'adhérence, pour la topologie de la norme, de l'image de $L^1(G)$ [resp. $L^1(G_1)$] par la représentation régulière gauche de G (resp. G_1); on sait que A (resp. A_1) est la C^*-algèbre de G (resp. G_1) [*cf.* ([1])]. Tout élément de A (resp. A_1) est représenté par une fonction sur G (resp. G_1) et on démontre le

Lemme 1. — *L'application* $L : x \to x \mid G_1$ *applique* A *sur* A_1; *si* $x \geq 0$ *et* $x \neq 0$ *alors* $L(x) \geq 0$ *et* $L(x) \neq 0$.

De plus, la transformation de Fourier de $L^1(G_1)$ dans $C(\hat{G}_1)$ se prolonge en un isomorphisme F de A_1 sur $C(\hat{G}_1)$.

D'autre part, si Z désigne le sous-groupe de G_1 formé des éléments entiers, le quotient de $\hat{G}_1$ par l'orthogonal de Z est isomorphe au tore T; nous appellerons M l'application canonique de $\hat{G}_1$ sur T et noterons $\chi \to a\chi$ (où $\langle a\chi, b \rangle = \langle \chi, ab \rangle$) l'action de $a \in G_0$ dans $\hat{G}_1$.

Enfin on démontre le

Lemme 2. — *Soient* μ *une mesure positive diffuse sur* $\hat{G}_1$, E *un sous-ensemble* μ*-mesurable non négligeable de* $\hat{G}_1$; *soit* $a \in G_0$, $a \neq 1$; *il existe un sous-ensemble* μ*-mesurable non négligeable* E' *de* E *tel que* $a E' \cap E' = \emptyset$.

2. *Construction de représentations factorielles de* A. — Pour tout entier positif i, soient X_i l'ensemble $\{0, 1\}$ et ν_i la mesure sur X_i définie par la masse α en 0 et la masse $1-\alpha$ en 1 ($0 < \alpha < 1$); en assimilant, à un ensemble dénombrable près, T à $\prod_i X_i$, au moyen des développements binaires normalisés des éléments de T, on peut définir sur T la mesure positive $\nu = \prod_i \nu_i$; ν a pour support T et est invariante et ergodique pour la transformation $y \to 2y \pmod 1$ [*cf.* ([2]), p. 29].

Soit φ la fonction de type positif sur Z, transformée de Fourier de ν; φ vérifie $\varphi(2p) = \varphi(p)$ et n'est pas somme de deux fonctions de type positif vérifiant cette égalité et non proportionnelles. La fonction de type positif sur G_1 définie par $\psi(l/2^m) = \varphi(l)$ possède aussi ces propriétés; la mesure

positive μ sur $\hat{G}_1$, transformée de Fourier de ψ, est donc invariante et ergodique; de plus elle est diffuse; on a $\nu = M(\mu)$ et l'on en déduit que μ a pour support $\hat{G}_1$.

Soient maintenant, pour tout $a \in G_0$, H_a un espace hilbertien et J_a un isomorphisme de $L^2(\hat{G}_1, \mu)$ sur H_a; soit $H = \bigoplus H_a$; pour $a \in G_0$, soient U_a l'opérateur unitaire dans $L^2(\hat{G}_1, \mu)$ défini par

$$(U_a f)(\chi) = f\left(\frac{1}{a}\chi\right)$$

et $\pi(a)$ l'opérateur unitaire dans H tel que

$$J^*_{a_1}\pi(a)\,J_{a_2} = \begin{cases} U_a & \text{si } \dfrac{a_1}{a_2} = a \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \qquad (a_1, a_2 \subset G_0)$$

Pour $g \in L^\infty(\hat{G}_1, \mu)$ soit T_g l'opérateur de multiplication par g dans H; pour $b \in G_1$ posons $\pi(b) = T_{<\chi, b>}$. L'application $(a, b) \to \pi(b)\,\pi(a)$ est une représentation unitaire π de G dans H et $\pi(G)$ engendre la même algèbre de von Neumann que les $\pi(a)$ et les $T_g(g \in L^\infty(\hat{G}_1, \mu))$; d'après le lemme 2 et ([1]), p. 134, cette algèbre est un facteur de type II_1 et sa trace normalisée vérifie, pour $\chi \in A$:

$$\mathrm{Tr}\,\pi(x) = \mu(F(L(x))).$$

Il résulte alors du lemme 1 que π est une représentation fidèle de A; de plus, les représentations correspondant à deux nombres α différents définissent des caractères $x \to \mathrm{Tr}\,\pi(x)$ différents et par conséquent sont non quasi équivalentes. [On dit que deux représentations π_1 et π_2 sont quasi équivalentes si, B_1 et B_2 étant les algèbres de von Neumann engendrées resp. par $\pi_1(A)$ et $\pi_2(A)$, il existe un isomorphisme de B_1 sur B_2 transformant $\pi_1(x)$ en $\pi_2(x)$ pour tout $x \in A$]. D'où la

PROPOSITION. — *La C^*-algèbre A admet une famille non dénombrable de représentations factorielles de type II_1, fidèles et deux à deux non quasi équivalentes.*

Remarque. Les constructions précédentes permettent d'associer à toute mesure positive, invariante, ergodique et diffuse sur T une représentation factorielle de type II_1 et l'on démontre, en utilisant le lemme 2, que toute classe de quasi-équivalence de représentations factorielles de type II_1 s'obtient ainsi et d'une façon unique; enfin la méthode de [3] permet de construire toutes les représentations factorielles de type I_n ($n = 1, 2, \ldots$).

(*) Séance du 13 février 1961.

([1]) J. DIXMIER, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien.*
([2]) P. R. HALMOS, *Ergodic theory.*
([3]) G. W. MACKEY, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 101-139.
([4]) O. TAKENOUCHI, *Math. J. Okayama University*, 4, 1954-1955, p. 143-173.

(48, *rue Rapatel, Montreuil, Seine.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe d'équations fonctionnelles cycliques*. Note (*) de MM. **Dragoslav S. Mitrinović** et **Dragomir Djoković**, présentée par M. Henri Villat.

On indique la solution (5) de l'équation fonctionnelle (4) qui comprend comme des cas particuliers les équations (6), (7), (8), dont les solutions respectives sont (6'), (7'), (8'). La solution (9'') de l'équation (9) pour $2p = 2q = r$ est *générale*, et il est probable que toutes les solutions dérivables de l'équation (4) sont de la forme (5).

Notations et définitions. — On suppose que l'ensemble E, muni d'une opération interne $\circ$, forme un groupe G. L'inverse d'un élément $x_k \in E$ est désigné par x_k^{-1}.

Les fonctions qu'on y considère sont définies sur G et leurs valeurs appartiennent à un groupe abélien additif M. Relativement au groupe M on suppose que l'équation

$$mX = A \qquad (X \in M,\ A \in M)$$

a une solution unique $X = A/m$, si m est un nombre naturel quelconque.

On définit l'opérateur C_n par

(1) $$C_n g(x_1, x_2, \ldots, x_n) \equiv g(x_2, x_3, \ldots, x_n, x_1).$$

Ainsi, par exemple,

$$C_3(x_3 \circ a \circ x_1^{-1} \circ x_2 \circ x_3) = x_1 \circ a \circ x_2^{-1} \circ x_3 \circ x_1 \qquad (a \in E).$$

On adopte la notation $\left(\sum_{\nu=0}^{n-1} C_n^\nu\right) g$ pour $\sum_{\nu=0}^{n-1} C_n^\nu g$, avec

$$C_n^0 g \equiv g, \qquad C_n^\nu g \equiv \underbrace{C_n(C_n(\ldots(C_n}_{\nu} g))) \qquad (\nu = 1, 2, \ldots).$$

On introduit aussi l'opérateur suivant :

(2) $$\text{Cyc}^n \equiv \sum_{\nu=0}^{n-1} C_n^\nu.$$

Par R (f) on désigne une expression dépendant de la fonction f. On suppose que dans R (f) figurent au plus n variables indépendantes : $x_1, x_2, \ldots, x_n \in E$.

Équation fonctionnelle. — L'équation fonctionnelle

(3) $$\text{Cyc}^n R(f) = 0,$$

où f est une fonction inconnue sera dénommée ici : *équation fonctionnelle cyclique*.

J. Aczél, M. Ghermanescu et M. Hosszù ont donné la solution *générale* de l'équation cyclique (3) dans le cas simple où

$$R(f) \equiv f(x_1, x_2, \ldots, x_p) \qquad (p \leq n).$$

Dans ce qui suit seront indiquées des solutions de certaines équations rentrant dans le type (3).

1° L'équation fonctionnelle

$$(4)\qquad \operatorname{Cyc}^n f(x_1, x_2, \ldots, x_{n-2}, x_{n-1}\circ x_n) = 0 \qquad (n \geqq 3)$$

a comme solution

$$(5)\qquad \begin{aligned} &f(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}) \\ &= \{ F_1(t_1, t_2, \ldots, t_{n-3}, t_{n-2}\circ t_{n-1}) - F_1(t_2, t_3, \ldots, t_{n-2}, t_{n-1}\circ t_1) \} \\ &+ \sum_{k=2}^{[n/2]} \{ F_k(t_1, t_2, \ldots, t_{k-2}, t_{k-1}\circ t_k, t_{k+1}, \ldots, t_{n-2}, t_{n-1}) \\ &\qquad - F_k(t_{n+1-k}, t_{n+2-k}, \ldots, t_{n-1}, t_1, t_2, \ldots, t_{n-k-2}, t_{n-k-1}\circ t_{n-k}) \} \end{aligned}$$

(dans chaque F_k intervient l'opération $\circ$ une fois seulement), où $F_1, F_2, \ldots F_{[n/2]}$ sont des fonctions quelconques des arguments indiqués. Certaines des fonctions qu'on obtient dans le $\{\ldots\}$ figurant au (5), si $k > [n/2]$, sont également des solutions de l'équation (4), mais elles sont impliquées dans les solutions qu'on obtient dans les $\{\ldots\}$ pour $k \leqq [n/2]$.

Pour $n = 3$, l'équation (4) prend la forme suivante :

$$(6)\qquad f(x_1, x_2\circ x_3) + f(x_2, x_3\circ x_1) + f(x_3, x_1\circ x_2) = 0$$

et sa solution est

$$(6')\qquad f(t_1, t_2) = F(t_1\circ t_2) - F(t_2\circ t_1).$$

Pour $n = 4$, l'équation (5) devient

$$(7)\quad f(x_1, x_2, x_3\circ x_4) + f(x_2, x_3, x_4\circ x_1) + f(x_3, x_4, x_1\circ x_2) + f(x_4, x_1, x_2\circ x_3) = 0$$

et sa solution est

$$(7')\quad f(t_1, t_2, t_3) = F_1(t_1, t_2\circ t_3) - F_1(t_2, t_3\circ t_1) + F_2(t_1\circ t_2, t_3) - F_2(t_3, t_1\circ t_2).$$

Pour $n = 5$, l'équation (5) s'écrit sous la forme

$$(8)\qquad \begin{aligned} &f(x_1, x_2, x_3, x_4\circ x_5) + f(x_2, x_3, x_4, x_5\circ x_1) + f(x_3, x_4, x_5, x_1\circ x_2) \\ &\qquad + f(x_4, x_5, x_1, x_2\circ x_3) + f(x_5, x_1, x_2, x_3\circ x_4) = 0; \end{aligned}$$

elle a comme solution

$$(8')\qquad \begin{aligned} f(t_1, t_2, t_3, t_4) = {} & F_1(t_1, t_2, t_3\circ t_4) - F_1(t_2, t_3, t_4\circ t_1) \\ & + F_2(t_1\circ t_2, t_3, t_4) - F_2(t_4, t_1, t_2\circ t_3). \end{aligned}$$

Si G est un groupe abélien, la solution (6′) de l'équation (6) devient triviale.

2° Si $p + q = r$, l'équation fonctionnelle

$$(9)\quad \operatorname{Cyc}^{p+q+r} f(x_1\circ x_2\circ\ldots\circ x_p, x_{p+1}\circ x_{p+2}\circ\ldots\circ x_{p+q}, x_{p+q+1}\circ x_{p+q+2}\circ\ldots\circ x_{p+q+r}) = 0.$$

(dans chaque f intervient seulement trois virgules), admet pour solution chaque fonction de la forme

$$(9')\qquad f(t_1, t_2, t_3) = F(t_1\circ t_2, t_3) - F(t_3, t_1\circ t_2).$$

Si $2p = 2q = r$ l'équation (9) a pour solution

$$(9'') \quad f(t_1, t_2, t_3) = F_1(t_1 \circ t_2, t_3) - F_1(t_3, t_1 \circ t_2) + F_2(t_1, t_2 \circ t_3) - F_2(t_2, t_3 \circ t_1),$$

où F_1 et F_2 sont des fonctions quelconques des arguments indiqués.

3° L'équation fonctionnelle cyclique

$$(10) \qquad \text{Cyc}^4 f(x_1 \circ x_2^{-1}, x_3 \circ x_4^{-1}, x_2, x_4) = 0,$$

a pour solution la fonction suivante :

$$(10') \quad \begin{aligned} f(t_1, t_2, t_3, t_4) = {} & F_1(t_1, t_2, t_3, t_4) - F_1(t_2, t_1, t_4, t_3) \\ & + F_2(t_1, t_2, t_3, t_4) - F_2(t_4 \circ t_3^{-1} \circ t_1^{-1}, t_3 \circ t_4^{-1} \circ t_2^{-1}, t_1 \circ t_3, t_2 \circ t_4) \\ & + F_3(t_1, t_2, t_3, t_4) - F_3(t_3 \circ t_4^{-1} \circ t_2^{-1}, t_4 \circ t_3^{-1} \circ t_1^{-1}, t_2 \circ t_4, t_1 \circ t_3). \end{aligned}$$

(F_1, F_2, F_3 fonctions arbitraires).

Caractère des solutions. — Il est probable que toutes les solutions dérivables de l'équation (4) possèdent la forme (5). On démontre que (9″) est la solution *générale* de l'équation (9) si $2p = 2q = r$, nous omettons ici la démonstration de ce fait.

Par suite, la solution (7′) de l'équation (7) est aussi *générale*.

Remarque. — Les résultats obtenus sous 1° et 2° sont valables également si l'on suppose que G est un semi-groupe.

Généralisations. — Les résultats indiqués peuvent être étendus dans plusieurs directions. Ainsi, par exemple, on pourrait étudier les équations fonctionnelles cycliques

$$\text{Cyc}^n f(x_1 \circ x_2 \circ \ldots \circ x_p, y_1 \circ y_2 \circ \ldots \circ y_q, \ldots, z_1 \circ z_2 \circ \ldots \circ z_r) = 0.$$

avec $p + q + \ldots + r \leqq n$;

$$\text{Cyc}^{2n} f(x_1 \circ x_2^{-1}, x_3 \circ x_4^{-1}, \ldots, x_{2n-1} \circ x_{2n}^{-1}, x_2, x_4, \ldots, x_{2n}) = 0, \qquad \ldots.$$

Les développements de cette Note et des généralisations annoncées plus haut seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) J. Aczél, M. Ghermanescu et M. Hosszu, *On cyclic equations*, Publications of the Mathematical Institute of Hungarian Academy of Sciences, 5, séries A, fasc. 1-2, 1960, p. 215-221.

GÉOMÉTRIE. — *Propriétés globales des espaces harmoniques.*
Note (*) de M. **André-Claude Allamigeon**, présentée par M. Joseph Pérès.

En signature elliptique, les espaces harmoniques simplement connexes sont homéomorphes à R^n ou compacts. Dans le deuxième cas, toutes les géodésiques sont fermées de même longueur, et le noyau de Green est fonction de la distance seulement; application à la cohomologie de ces espaces.

1. Soit V_n une variété riemannienne *analytique* à ds^2 défini positif, complète, harmonique en un point p_0; soit γ une géodésique issue de p_0, paramétrée par son arc s; on peut définir des coordonnées normales sur un voisinage du segment $[\gamma(o), \gamma(L)[$, où $\gamma(L)$ est le premier conjugué de p_0 sur γ; la fonction

$$\rho = \sqrt{\text{dét}(g_{ij})}$$

définit le long de γ une fonction de s, *indépendante de la géodésique* γ *choisie* (pour $s < L$).

Si X_j désignent n champs de Jacobi le long de γ, linéairement indépendants et s'annulant en p_0, $\{e_i(s)\}$ un repère en $\gamma(s)$ déduit de $\{e_i(o)\}$ par transport parallèle le long de γ, on a, à un facteur constant près

$$\text{dét}_{(e_1,\ldots e_n)}(X_1(s), \ldots, X_n(s)) = s^n \rho(s); \tag{1}$$

supposons qu'il y ait exactement r champs linéairement indépendants qui s'annulent à la fois en $\gamma(o)$ et $\gamma(L)$, par exemple $X_1, \ldots, X_r$; alors

$$\lim_{s\to L} \frac{\rho}{(L-s)^r} = \frac{1}{L^n} \text{dét}\left(\frac{\nabla X_1}{ds}(L), \ldots, \frac{\nabla X_r}{ds}(L), X_{r+1}(L), \ldots, X_n(L)\right). \tag{2}$$

où le deuxième membre est non nul; comme de plus ρ ne peut s'annuler pour $s < L$, L et r sont déterminés par la fonction ρ :

Lemme 1. — *Les quantités* L *et* r *ne dépendent pas du choix de la géodésique* γ *passant par* p_0; *ni du choix de* p_0 *si* V_n *est complètement harmonique.*

Si L est infini, l'application exponentielle de l'espace tangent T_{p_0} sur V_n est partout différentiable de rang n; on démontre alors ([1]) que T_{p_0} est un revêtement de V_n; si L est fini, le diamètre de V_n est inférieur à L, donc V_n est compact.

Théorème 1. — *Soit* V_n *une variété analytique réelle, à métrique définie positive, complète et simplement connexe; si* V_n *est harmonique en un point, elle est compacte ou homéomorphe à* R^n.

2. L est désormais supposé fini; nous identifierons la géodésique γ au point $\gamma'(o)$ de la sphère unité Σ_{p_0} de T_{p_0}; les champs de Jacobi nuls en p_0 et perpendiculaires à γ s'identifient aux vecteurs tangents à Σ_{p_0}; ceux qui sont nuls en $p = \gamma(L)$ définissent un sous-espace tangent M_γ; le champ M des M_γ est un système différentiel analytique sur Σ_{p_0}, *complètement inté-*

grable. Soit N_γ le sous-espace de T_p engendré par $\gamma'(L)$ et les $\nabla X/ds\,(L)$ (où $X \in M_\gamma$); si γ décrit une variété intégrale de M, soit $\mathcal{M}_{\gamma_0}$, alors $\gamma(L)$ et N_γ restent fixes, et le lieu de $\gamma'(L)$ est $N_\gamma \cap \Sigma_p$; inversement

$$\mathcal{M}_{\gamma_0} = \Sigma_{p_0} \cap (M_{\gamma_0} + R\gamma'_0(0));$$

en particulier, les fibres étant compactes, la fibration est régulière et séparée ([2]).

Lemme 2. — *Pour toute géodésique* $\gamma_0 \in \Sigma_{p_0}$, *il existe un voisinage* W_{γ_0} de γ_0 *tel que : a. si* μ *est l'application* $\gamma \to \gamma(L)$, $\mu(W_{\gamma_0})$ *est une variété analytique régulièrement plongée dans* V_n, *de dimension* $n - r - 1$; *b.* W_{γ_0} *est l'ensemble des géodésiques normales à* $\mu(W_{\gamma_0})$, *le pied de* γ *étant* $\mu(\gamma)$.

Sur la boule unité B_{p_0} de T_{p_0}, nous identifions les points de Σ_{p_0} situés dans une même fibre de M, et laissons l'intérieur inchangé; l'espace topologique quotient est une variété compacte $\mathcal{V}_n$, sur laquelle on peut définir un atlas analytique tel que l'application de $\mathcal{V}_n$ sur V_n définie par

$$t\gamma \to \gamma(tL) \qquad (\gamma \in \Sigma_{p_0},\ t \in [0, 1])$$

soit analytique et partout de rang n. Comme $\mathcal{V}_n$ est compacte on peut relever les géodésiques, et $\mathcal{V}_n$ est un revêtement de V_n.

Théorème 2. — *Soit* V_n *compacte, vérifiant les hypothèses du théorème* 1; *le lieu résiduel* ([3]) *de* p_0 *est la sphère géodésique de rayon* L; *c'est une variété analytique régulièrement plongée dans* V_n, *de dimension* $n - 1 - r$; *toutes ses géodésiques normales passent par* p_0.

3. Corollaire 1. — *Si* V_n, *complètement harmonique, vérifie les hypothèses du théorème* 2, *le noyau de Green* ([4]) *est une fonction de la distance.*

Désignons par $\Omega(s)$ et $V(s)$ l'aire et le volume de la sphère S_s de centre p_0 et de rayon s; la fonction

$$\psi_{p_0}(q) = \Psi(d(p_0, q)) = \int_{d(p_0,q)}^{L} \frac{V(L) - V(s)}{\Omega(s)}\, ds \tag{3}$$

vérifie, au sens des distributions, sur le complémentaire de S_L :

$$\Delta\psi_{p_0} = \delta_{p_0} - \frac{1}{V(L)}, \tag{4}$$

où δ_{p_0} est la distribution de Dirac; mais $\Psi(s)$ et $d\Psi/ds$ tendent vers zéro quand s tend vers L, et la formule (4) s'étend aisément au voisinage de S_L.

Corollaire 2. — *Les hypothèses étant les mêmes qu'au corollaire* 1, *toutes les géodésiques sont fermées, de longueur* 2 L, *et les arcs* [0, 2 L[*sont simples.*

Soit γ un segment géodésique de longueur L d'extrémités p_0 et p; il existe un segment géodésique γ' ayant même longueur, mêmes extrémités, et un vecteur tangent en p opposé; γ' prolonge γ. Supposons que les tangentes en p_0 ne soient pas confondues; soit $p_1 = \gamma(L/2)$, $p_2 = \gamma(3L/2)$;

l'arc $p_1 pp_2$, de longueur $\leqq$ L, réalise le minimum de la longueur, ce qui ne peut être le cas pour la ligne brisée $p_1\, p_0\, p_2$; d'où une contradiction. La fin est évidente d'après la construction de $\mathcal{V}_n$.

COROLLAIRE 3. — *L'algèbre de cohomologie à coefficients entiers est un anneau polynomial tronqué.*

C'est, d'après (5), une conséquence du corollaire 2; plus précisément, les groupes de cohomologie sont ceux de la sphère, des espaces projectifs complexes ou quaternionniens, ou du plan des octaves de Cayley.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) D'après Myers et E. Cartan.

(2) PALAIS, *A global formulation of Lie theory of transformation groups*, chap. 1.

(3) Obtenu en portant sur chaque géodésique issue de p_0 le dernier point p pour lequel l'arc $p_0 p$ est minimal.

(4) Au sens de DE RHAM, *Variétés différentiables*, Hermann, Paris.

(5) R. BOTT, *Ann. Math.*, 72, 1954, p. 375.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations projectives sur un espace d'Einstein complet.* Note (*) de M. **Raymond Couty**, présentée par M. Joseph Pérès.

Sur un espace d'Einstein complet à courbure scalaire positive, tout champ de vecteurs projectifs engendre un groupe global à un paramètre de transformations projectives.

1. Soit sur un espace d'Einstein E_n à courbure scalaire non nulle, un champ ξ de vecteurs projectifs, c'est-à-dire définissant un groupe local à un paramètre de transformations projectives.

On peut décomposer ξ en une somme directe

$$\xi = \eta + \zeta,$$

où η est un champ de vecteurs projectifs fermés, c'est-à-dire définissant un groupe de transformations projectives et tel que la 1-forme associée par la dualité définie par la métrique, soit fermée, et où ζ est un champ de vecteurs de Killing [(1), p. 231]. Si E_n est complet on peut démontrer qu'il n'existe pas de vecteur projectif fermé de longueur bornée dans le cas où la courbure scalaire R est négative [(1), p. 233]. Dans le cas $R > 0$, on peut utiliser un critère de Mme J. Lelong-Ferrand (2).

2. Les notations étant celles de (2), soit V_n une variété riemannienne complète de classe C_1^1 (une fonction est dite de classe C_1^k si elle admet des dérivées partielles jusqu'à l'ordre k, satisfaisant à une condition de Lipschitz); ξ un champ de vecteurs de classe C_1^0, $r(x)$ la distance géodésique du point x à un point fixe x_0, $\mathcal{L}(\xi)\, r(x)$ l'un quelconque des nombres dérivés de Lie de $r(x)$.

Posant

$$\theta_S(R) = \operatorname*{Sup}_{r(x)=R} |\mathcal{L}(\xi)\, r(x)|,$$

pour que le champ de vecteurs ξ engendre un groupe global à un paramètre on démontre dans (2) qu'il suffit que l'intégrale

$$\int_R^\infty \frac{du}{\theta_S(u)} \tag{1}$$

soit divergente.

3. Soit E_n un espace d'Einstein complet, à courbure scalaire $R > 0$, posons

$$f_k = \xi_i \left(\frac{dx^i}{ds}\right)_k,$$

où $(dx^i/ds)_k$ désigne l'ensemble des vecteurs unitaires tangents en x aux différentes géodésiques joignant x_0 à x. Les nombres dérivés de Lie de $r(x)$

au point x sont compris entre $\inf_k f_k$ et $\sup_k f_k$. Pour une géodésique quelconque $x^i(s)$, issue de x_0, posons

$$f = \zeta_i \frac{dx^i}{ds}, \qquad \varphi = \eta_i \frac{dx^i}{ds},$$

alors

$$f = \varphi + \zeta_i \frac{dx^i}{ds},$$

avec, puisque ζ est un vecteur de Killing :

$$\zeta_i \frac{dx^i}{ds} = \left(\zeta_i \frac{dx^i}{ds}\right)_0.$$

On obtient facilement la relation [(1), p. 233]

$$\frac{d^2\varphi}{ds^2} + \frac{4\mathrm{R}}{n(n-1)}\varphi = 0.$$

D'où, dans l'hypothèse $\mathrm{R} > 0$, et en posant

$$\mathrm{K}^2 = \frac{4\mathrm{R}}{n(n-1)},$$

$$\varphi = \mathrm{A}\cos \mathrm{K}s + \mathrm{B}\sin \mathrm{K}s,$$

avec

$$\mathrm{A} = \varphi_0 = \left(\eta_i \frac{dx^i}{ds}\right)_0, \qquad \mathrm{BK} = \left(\frac{d\varphi}{ds}\right)_0 = \left(\nabla_i \eta_j \frac{dx^i}{ds}\frac{dx^j}{ds}\right)_0.$$

On a alors

$$f = \mathrm{A}\cos \mathrm{K}s + \mathrm{B}\sin \mathrm{K}s + \left(\zeta_i \frac{dx^i}{ds}\right)_0,$$

d'où

$$|f| < |\mathrm{A}| + |\mathrm{B}| + |\zeta(x_0)|.$$

Il en résulte que $\theta_S(u)$ est borné, l'intégrale (1) diverge quel que soit R et ξ engendre un groupe global à un paramètre.

Théorème. — *Sur un espace d'Einstein complet, à courbure scalaire positive, tout champ de vecteurs projectifs engendre un groupe global à un paramètre de transformations projectives.*

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) R. Couty, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 147-248.

(2) Mme J. Lelong-Ferrand, *J. Math. pures et appl.*, 37, fasc. 3, 1958, p. 269-278.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Développement en série du potentiel au voisinage de la limite d'un disque conducteur normal à l'axe de révolution.* Note (*) de M. **Houalla Kanaan**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous allons déterminer le développement en série du potentiel dans le cas particulier important d'une surface de révolution S dont la méridienne est un segment de droite perpendiculaire à l'axe de révolution. En dehors de la surface du conducteur le potentiel obéit à l'équation de Laplace; avec les coordonnées ($R = r/R_0$; θ) (*fig.* 1), cette équation prend la forme

$$(1)\qquad \Delta V = \left\{ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{1+R\cos\theta}\left[\cos\theta\frac{\partial}{\partial R} - \frac{\sin\theta}{R}\frac{\partial}{\partial\theta}\right]\right\} V = 0.$$

Il suffit que V obéisse à l'équation

$$(2)\qquad \left[R(1+R\cos\theta)\frac{\partial^2}{\partial R^2} + (1+2R\cos\theta)\frac{\partial}{\partial R} - \sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1+R\cos\theta}{R}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right]V = 0.$$

Les conditions aux limites sur la surface s'écrivent

$$(3)\qquad (V)_{\theta=\pi} = (V)_{\theta=-\pi} = \text{Cte} = V_0; \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)_{\theta=\pm\pi} = 0.$$

Au point O (*fig.* 1) le champ électrique devient infini dans toutes les directions et le développement du potentiel en série de Taylor n'est pas possible.

Nous devons chercher un développement d'un type spécial; en nous inspirant du développement du potentiel analytique [1] d'un disque conducteur perpendiculaire à l'axe de révolution, au voisinage de l'arête, soit pour les premiers termes

$$(4)\qquad V = V_0 - \frac{2V_0}{\pi}\sqrt{1+\cos\theta}\,R^{\frac{1}{2}}\left[1 - \frac{4\cos\theta+1}{12}R + \frac{32\cos^2\theta+14\cos\theta-3}{160}R^2 + \ldots\right],$$

nous utiliserons un développement général du type

$$(5)\qquad V = V_0 + \sum_{n=0} \sum_{m=0}^{n} \left\{ A_{n,m} R^{\frac{2n+1}{2}} \cos\frac{2m+1}{2}\theta + B_{n,m} R^n \sin m\theta \right\}.$$

Le développement (5) vérifie les conditions aux limites (3) mais n'obéit pas à l'équation de Laplace.

On a

$$(6)\qquad \Delta V = f(A_{n,m};\, B_{n,m};\, R,\, \theta).$$

La fonction f de (6) est un développement suivant les puissances croissantes de R et il est possible de choisir certains des coefficients $A_{n,m}$

ou $B_{n,m}$ de (5) de manière à annuler les coefficients de f jusqu'à une puissance de R fixée à l'avance. Autrement dit il est possible de faire en sorte que V obéisse à l'équation de Laplace jusqu'à une précision fixée *a priori*. (Notons que $R \leq 1$ et que les termes de f vont rapidement en décroissant.)

En identifiant ΔV à zéro jusqu'aux termes en R^2 compris (donc ΔV commencerait par un terme en $R^{5/2}$) nous avons trouvé tout calcul fait

$$
\begin{aligned}
(7)\quad V = V_0 + \frac{\sqrt{2}}{1800}\Big\{ & \Big[\left(1800R^{\frac{7}{2}} - 4\,800R^{\frac{5}{2}}\right)\cos\frac{\theta}{2} + 19\,200R^{\frac{3}{2}}\cos\frac{3\theta}{2} + 7\,680R^{\frac{5}{2}}\cos\frac{5\theta}{2}\Big]A_1 \\
& + \Big[\left(900R^{\frac{7}{2}} - 2\,400R^{\frac{5}{2}}\right)\cos\frac{\theta}{2} \\
& \quad + \left(900R^{\frac{7}{2}} + 9\,600R^{\frac{3}{2}}\right)\cos\frac{3\theta}{2} + 240R^{\frac{5}{2}}\cos\frac{5\theta}{2}\Big]A_2 \\
& + \Big[\left(900R^{\frac{7}{2}} - 1\,440R^{\frac{5}{2}} + 2\,880R^{\frac{3}{2}} - 11\,520R^{\frac{1}{2}}\right)\cos\frac{\theta}{2} \\
& \quad + \left(450R^{\frac{7}{2}} - 1080R^{\frac{5}{2}} + 1920R^{\frac{3}{2}}\right)\cos\frac{3\theta}{2} \\
& \qquad + \left(450R^{\frac{7}{2}} + 504R^{\frac{5}{2}}\right)\cos\frac{5\theta}{2}\Big]A_3 \\
& + \Big[\left(675R^{\frac{7}{2}} - 1\,320R^{\frac{5}{2}} + 1\,440R^{\frac{3}{2}} - 5\,760R^{\frac{1}{2}}\right)\cos\frac{\theta}{2} \\
& \quad + \left(675R^{\frac{7}{2}} - 540R^{\frac{5}{2}} + 3\,360R^{\frac{3}{2}}\right)\cos\frac{3\theta}{2} \\
& \quad + \left(225R^{\frac{7}{2}} - 588R^{\frac{5}{2}}\right)\cos\frac{5\theta}{2} + 225R^{\frac{7}{2}}\cos\frac{7\theta}{2}\Big]A_4 \\
& + (R\sin\theta)A_5 + \left(R^2\sin 2\theta - \frac{1}{4}R^3\sin\theta + \frac{5}{12}R^3\sin 3\theta\right)A_6 \\
& \qquad + (R^4\sin 3\theta)A_7\Big\}.
\end{aligned}
$$

Avec ce développement le premier terme du second membre de (6) est en $r^{5/2}$.

Calcul pratique. — Nous avons pris comme exemple d'application le calcul du potentiel d'un disque circulaire conducteur. Pour calculer le potentiel on peut remplacer, dans l'équation de Laplace, les dérivées partielles par des différences finies et utiliser la méthode itérative décrite dans l'Ouvrage déjà cité par É. Durand (p. 433 à 468). Mais au voisinage du disque les formules classiques introduisent des erreurs considérables et il faut opérer autrement. Cela est possible grâce au développement (7).

Le développement (7) est appliqué aux points spéciaux A′, B′, C′, D′, E′, F′, G′ (*fig.* 2). Les autres points du domaine sont calculés par les formules habituelles. On prend comme points pivots, les points A, B, C, D, E, F, G, en même nombre que les coefficients arbitraires du développement (7) qui s'écrit pour ces points avec $A = (A_1, A_2, A_3, \ldots, A_7)$; $V_P = (V_A, V_B, \ldots, V_G)$; $V_S = (V_{A'}, V_{B'}, \ldots, V_{G'})$,

$$(8)\qquad \{V_P - V_0\} = [M_P]\{A\}, \qquad \text{d'où} \qquad \{A\} = [M_P]^{-1}\{V_P - V_0\}.$$

En appliquant le développement (7) sous sa forme matricielle aux points spéciaux, on trouve

$$\{V_S - V_0\} - [M_S][M_P]^{-1}\{(V_P - V_0)\}. \tag{9}$$

On peut donc calculer le potentiel V_S des points spéciaux en fonction du potentiel V_P des points pivots et il est possible d'inclure cette formule (9) dans la chaîne du processus itératif. L'expérience montre que les résultats ainsi obtenus sont convenables. La précision peut être augmentée autant qu'on le veut en prenant davantage de termes dans le développement (5) et davantage de points pivots.

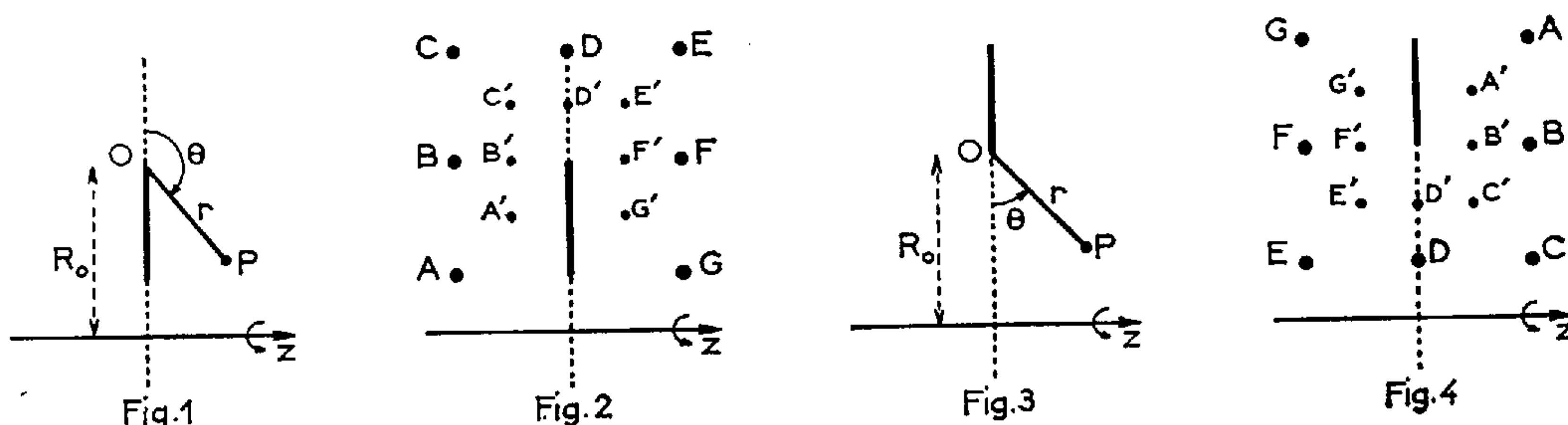


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3 Fig. 4

Plaque conductrice avec un trou circulaire. — Un calcul analogue au précédent nous a permis d'écrire, au voisinage du point O et avec les coordonnées ($R = r/R_0$; θ) (*fig.* 3), le développement

$$\begin{aligned}
V - V_0 = \frac{\sqrt{2}}{225} R^{\frac{1}{2}} \Bigg\{ & \left[(600\,R^2 + 225\,R^3)\cos\frac{\theta}{2} + 2\,400\,R\cos\frac{3\theta}{2} - 960\,R^2\cos\frac{5\theta}{2}\right] A_1 \\
& + \frac{1}{2}\left[(600\,R^2 + 225\,R^3)\cos\frac{\theta}{2} + (2\,400\,R + 225\,R^3)\cos\frac{3\theta}{2} - 60\cos\frac{5\theta}{2}\,R^2\right] A_2 \\
& + \frac{1}{4}\left[(-5\,760 + 1\,140\,R + 720\,R^2 + 450\,R^3)\cos\frac{\theta}{2} \right. \\
& \qquad + (960\,R + 288\,R^2 + 450\,R^3)\cos\frac{3\theta}{2} \\
& \qquad \left. + (450\,R^3 - 504\,R^2)\cos\frac{5\theta}{2}\right] A_3 \\
& + \frac{1}{8}\left[(-5\,760 + 1\,440\,R + 1\,320\,R^2 + 675\,R^3)\cos\frac{\theta}{2} \right. \\
& \qquad + (3\,360\,R + 540\,R^2 + 675\,R^3)\cos\frac{3\theta}{2} \\
& \qquad \left. + (588\,R^2 + 225\,R^3)\cos\frac{5\theta}{2} + 225\,R^3\cos\frac{7\theta}{2}\right] A_4 \Bigg\} \\
& + (R\sin\theta)\,A_5 + \left(R^2\sin 2\theta + \frac{1}{4}R^3\sin\theta - \frac{5}{12}R^3\sin 3\theta\right) A_6 + (R^4\sin 3\theta)\,A_7.
\end{aligned}$$

Le calcul pratique est tout à fait analogue à celui du cas précédent (*fig.* 4).

(*) Séance du 13 février 1961.

([1]) Pour l'expression de ce potentiel, *voir* É. DURAND, *Électrostatique et magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 416.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Conditions de choc dans un fluide faiblement dissipatif en mouvement non stationnaire.* Note (*) de MM. **Paul Germain** et **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

On se propose d'étendre au cas des écoulements non stationnaires les résultats obtenus dans le cas des écoulements stationnaires et signalés dans une Note précédente [1] à laquelle il sera constamment fait référence.

1. Le problème est d'écrire les conditions liant les différentes grandeurs caractérisant un écoulement de part et d'autre d'une onde de choc lorsqu'il est tenu compte des effets dissipatifs de viscosité et de conductibilité thermique. La méthode permettant d'étudier cette question et d'obtenir les conditions tenant compte des premiers termes correctifs à apporter aux conditions classiques ont été exposées dans le cas des écoulements stationnaires [1]. Ces résultats sont ici généralisés au cas des écoulements dépendant du temps.

2. On note **U** (M, t) la vitesse à l'instant t d'une particule fluide, Γ (P) le lieu quand t varie d'un point P appartenant constamment à l'onde de choc Σ_t, **W** (P, t) la vitesse de P sur sa trajectoire Γ (P). La définition de Γ (P) présente un arbitraire dont on pourra profiter dans chaque cas pour simplifier les calculs. Toutes les grandeurs sont fonctions des quatre variables x_1, x_2, x_3, t définissant un système de coordonnées dans l'espace temps ($\mathcal{U}$) : $x_3 = 0$ représente la variété ($\mathcal{V}$) engendrée dans ($\mathcal{U}$) par Σ_t, les lignes de ($\mathcal{V}$) où x_1 ou x_2 varie seul étant les lignes de courbure de Σ_t et les lignes où t varie seul les Γ (P); une ligne où x_3 varie seul est une normale à Σ_t (vecteur unitaire **N**, x_3 abscisse mesurée sur **N** à partir de Σ_t). La vitesse relative [2] est $\mathbf{V} = \mathbf{U} - \mathbf{W}$, à chaque instant t, on note a_1, a_2, a_3 les composantes d'un vecteur **A** sur les vecteurs unitaires du repère local (x_1, x_2, x_3) de son origine, et par $\mathbf{A_T}$ la projection de **A** sur le plan tangent à la surface $x_3 =$ Cte.

3. Par hypothèse, ε étant un paramètre non dimensionné, petit, caractérisant l'intensité des effets dissipatifs (*loc. cit.*), toute grandeur au voisinage de Σ_t est représentable par un développement de la forme [3]

$$(1)\qquad f(x_1, x_2, x_3, t) = \frac{1}{2}\{f^+(x_1, x_2, x, t) + \bar{f}\} + \frac{1}{2}(f^+ - f^-)\,\mathrm{th}\,\zeta + \tilde{f}(\zeta),$$

où $x_3 = z = \varepsilon\zeta$, les fonctions $f^{\pm}$, $\tilde{f}$ ayant les propriétés déjà signalées [1]. A chaque instant t on écrit les équations de conservation pour un domaine K_δ lieu des points situés à une distance $|x_3| \leq \delta$ de la portion de surface (A_0)

de Σ_t limitée par un contour fermé Γ_0. Aux termes déjà écrits [exemple, *loc. cit.* (²)] s'ajoutent ceux provenant de l'intégration dans K_δ de dérivées partielles par rapport au temps lorsque les variables d'espace définissent un point dans le repère absolu, et qu'il convient donc d'écrire avec les variables x_1, x_2, x_3, t. Les conditions de choc s'écrivent comme précédemment en effectuant le passage à la limite $\varepsilon \to 0$, $\delta \to 0$, $\delta/\varepsilon \to \infty$, le résultat obtenu exprimant en définitive la nullité d'une intégrale sur (A_0) de quantités qui sont, soit des discontinuités du type $[f] = (f^+ - f^-)_{\zeta=0}$, soit de la forme $\varepsilon f^\star$, résultat d'une opération sur f définie antérieurement [*loc. cit.* (³)], ces derniers termes traduisant les effets d'épaisseur de l'onde de choc.

4. En négligeant les termes d'ordre ε^2, le résultat peut s'écrire

$$(2)\qquad [\rho v_3] = -\varepsilon\left\{\nabla_T.(\overset{\star}{\rho}\mathbf{V}_T) + \overset{\star}{\rho}\nabla.\mathbf{W} + \frac{\partial\overset{\star}{\rho}}{\partial t}\right\},$$

$$\begin{aligned}(3)\qquad [p\mathbf{N} + \rho v_3\mathbf{V}] = \;& \varepsilon\left\{\left[\lambda\mathbf{N}(\nabla.\mathbf{V}) + \mu\left(\frac{\partial\mathbf{V}}{\partial x_3} + (\nabla\mathbf{V}).\mathbf{N}\right)\right] - \nabla_T.(\overset{\star}{\rho}\mathbf{V}_T\mathbf{V}_T)\right.\\ & + \nabla_T\left(\lambda\frac{\partial v_3}{\partial\zeta} - p\right)^\star - 2\chi_m\left(\lambda\frac{\partial v_3}{\partial\zeta} - p\right)^\star\mathbf{N}\\ & + [\lambda\mathbf{N}(\nabla.\mathbf{W}) + \mu(\nabla\mathbf{W}).\mathbf{N}]\\ & \left. - \left(\frac{\partial(\rho\mathbf{V})^\star}{\partial t} + \overset{\star}{\rho}\frac{\partial\mathbf{W}}{\partial t} + \overset{\star}{\rho}\mathbf{V}_T(\nabla.\mathbf{W}) + \overset{\star}{\rho}\mathbf{V}_T.\nabla\mathbf{W}\right)\right\},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(4)\qquad \left[\rho v_3\left(h + \frac{V^2}{2}\right)\right] = \;& \varepsilon\left\{\left[k\frac{\partial T}{\partial x_3} + \lambda V_3\nabla.\mathbf{V} + \mu\mathbf{V}.\left(\frac{\partial\mathbf{V}}{\partial x_3} + (\nabla\mathbf{V}).\mathbf{N}\right)\right]\right.\\ & - \nabla_T.\left(\left(\rho\left(h + \frac{V^2}{2}\right) - \lambda\frac{\partial v_3}{\partial\zeta}\right)^\star\mathbf{V}_T\right)\\ & + [\lambda v_3\nabla.\mathbf{W} + \mu\mathbf{V}.(\nabla\mathbf{W}).\mathbf{N}]\\ & - \left(\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\left(e + \frac{V^2}{2}\right)\right)^\star + \overset{\star}{\rho}\mathbf{V}_T.\frac{\partial\mathbf{W}}{\partial t}\right.\\ & \left.\left. + \left(\rho\left(h + \frac{V^2}{2}\right) - \lambda\frac{\partial v_3}{\partial\zeta}\right)^\star\nabla.\mathbf{W} + \overset{\star}{\rho}\mathbf{V}_T.(\nabla_T\mathbf{W}).\mathbf{V}_T\right)\right\},\end{aligned}$$

les notations suivantes ayant été introduites (⁴)

$$\nabla.\mathbf{A} = \nabla_T.\mathbf{A}_T + 2\chi_m a_3 + a_{3,3}, \qquad 2\chi_m = K_1H_1^{-1} + K_2H_2^{-1},$$

$$\nabla_T.\mathbf{A}_T = (H_1H_2)^{-1}\{(H_2a_1)_{,1} + (H_1a_2)_{,2}\},$$

$$\nabla_T f : (H_1^{-1}f_{,1};\ H_2^{-1}f_{,2};\ 0),$$

$$(\nabla\mathbf{A}).\mathbf{N} : (H_1^{-1}a_{3,1} - K_1H_1^{-1}a_1;\ H_2^{-1}a_{3,2} - K_2H_2^{-1}a_2;\ a_{3,3}),$$

$$\nabla_T.(\mathbf{A}_T\mathbf{B}_T) = \mathbf{A}_T(\nabla.\mathbf{B}_T) + \mathbf{B}_T.\nabla_T\mathbf{A}_T,$$

$$\mathbf{B}_T.\nabla_T\mathbf{A} : \left\{\begin{array}{l}(H_1H_2)^{-1}\{H_2a_{1,1}b_1 + H_{1,2}a_2b_1 - H_{2,1}a_2b_2 + b_1a_3K_1H_2 + b_2a_{1,2}H_1\},\\ (H_1H_2)^{-1}\{H_1a_{2,2}b_2 + H_{2,1}a_1b_2 - H_{1,2}a_1b_1 + b_2a_3K_2H_1 + b_1a_{2,1}H_2\},\\ H_1^{-1}b_1(a_{3,1} - K_1a_1) + H_2^{-1}b_2(a_{3,2} - K_2a_2).\end{array}\right.$$

Les conditions vérifient l'invariance galiléenne (qui se traduit ici par l'addition d'un vecteur constant à **W**). Les termes en * se calculent à partir

de la solution classique de la structure des ondes de choc (approximation d'ordre 0). Les conditions de choc d'ordre n feraient intervenir de même la solution des équations de la structure des ondes de choc jusqu'à l'ordre $n-1$, équations que nous avons formées et dont nous avons vérifié la compatibilité avec les conditions de choc d'ordre $n-1$.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1965.

(2) La définition de **W** acquise sur ($\mathcal{V}$) est étendue à ($\mathcal{U}$) en supposant **W** indépendant de x_3.

(3) Cette hypothèse s'est avérée préférable à celle faite précédemment [*loc. cit.*, formule (1)].

(4) H_1 et H_2, K_1 et K_2 ont été définis (*loc. cit.*).

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Sur la résolution analogique des assemblages continus plans de pièces droites.* Note (*) de MM. **Pierre Alais** et **Raymond Siestrunck**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Considérons une structure rigide plane, chargée dans son plan par un système de forces quelconque $\mathbf{P}$; les éléments tels que AU reliant deux nœuds A et U de l'assemblage sont supposés, bien que cette restriction ne soit pas indispensable, droits et à section constante symétrique par rapport au plan de la construction. Lorsque les hypothèses de la Résistance des matériaux sont satisfaites, et si de plus on néglige les déformations dues aux efforts tranchants et aux efforts normaux ainsi que la flexion complémentaire qu'entraînent ces derniers, le comportement élastique de chaque élément dans la déformation générale de la structure est caractérisé par la seule *rigidité* $\Lambda = J/l$, quotient du moment d'inertie autour de l'axe central principal de sa section perpendiculaire au plan des charges par la longueur de la pièce.

Désignons par $\mathbf{f}_{AU}$, $\mathbf{f}_{UA}$ les forces parallèles, passant respectivement par A et U, et dont l'ensemble est équivalent à la résultante extérieure $\mathbf{P}_{AU}$ appliquée à AU; φ_{AU}, φ_{UA} les rotations aux appuis de la poutre AU supposée isostatique, dans sa flexion sous l'action des composantes normales des forces extérieures; Φ_A, Φ_U les rotations, dans la déformation hyperstatique, des éléments passant par A et U; $\psi_{AU} = \psi_{UA}$ la rotation géométrique d'ensemble de la barre AU due aux déplacements de ses extrémités; $\varepsilon_{AU} = \varepsilon_{UA}$ l'effort longitudinal dans l'élément, évalué positivement dans le cas d'une traction; E le module d'élasticité des matériaux. Si nous attachons à chaque pièce un système de référence $A\mathbf{u}\mathbf{u}'$ tel que $\mathbf{u}$ soit dirigé de A vers U, l'orientation ($\mathbf{u}$, $\mathbf{u}'$) étant celle des rotations positives du plan, on peut représenter la résultante $\mathbf{F}_{AU}$ et le moment résultant M_{AU} des efforts exercés par AU sur le nœud A sous la forme

$$(1)\qquad \mathbf{F}_{AU} = \mathbf{f}_{AU} - 6E\frac{\Lambda_{AU}}{l_{AU}}[(\Phi_A - \psi_{AU} - \varphi_{AU}) + (\Phi_U - \psi_{UA} - \varphi_{UA})]\mathbf{u}' + \varepsilon_{AU}\mathbf{u},$$

$$(2)\qquad M_{AU} = -2E\Lambda_{AU}[2(\Phi_A - \psi_{AU} - \varphi_{AU}) + (\Phi_U - \psi_{UA} - \varphi_{UA})].$$

En groupant les termes *a priori* connus autour de A,

$$(3)\qquad \mathbf{F}_A = \Sigma_U \mathbf{f}_{AU} + 6E\Sigma_U\frac{\Lambda_{AU}}{l_{AU}}(\varphi_{AU} + \varphi_{UA})\mathbf{u}', \qquad M_A = 2E\Sigma_U\Lambda_{AU}(2\varphi_{AU} + \varphi_{UA});$$

on écrit les équations d'équilibre du nœud

$$(4)\qquad \Sigma_U\mathbf{F}_{AU} = \mathbf{F}_A - 6E\Sigma_U\frac{\Lambda_{AU}}{l_{AU}}[(\Phi_A - \psi_{AU}) + (\Phi_U - \psi_{UA})]\mathbf{u}' + \Sigma_U\varepsilon_{AU}\mathbf{u} = 0,$$

$$(5)\qquad \Sigma_U M_{AU} = M_A - 2E\Sigma_U\Lambda_{AU}[3(\Phi_A - \psi_{AU}) - (\Phi_A - \Phi_U)].$$

2. L'interprétation de la rotation Φ de chaque nœud par un potentiel électrique s'impose naturellement dans toute tentative de résolution analogique des équations précédentes; de sorte que le réseau analogue de la structure s'assemble nécessairement à partir de nœuds électriques fondamentaux correspondant aux ramifications géométriques de la construction et dont on se propose de mesurer le *potentiel de déformation* $V_A \sim \Phi_A$. De même, — tout au moins dans le cas général où les déplacements des différents nœuds, *a priori* inconnus, ne peuvent être éliminés simplement du calcul —, il convient d'associer à chaque barre AU, du point de vue électrique, un *potentiel de déplacement* V_{AU} homologue de la rotation globale ψ_{AU} de la pièce. Si alors on constitue, entre les trois points aux potentiels V_A, V_U, V_{AU}, le circuit analogue de AU par un triangle d'impédances ($-1/2\, E\, \Lambda_{AU}$ de V_A à V_U, $1/6\, E\, \Lambda_{AU}$ de V_{AU} à V_A et V_U), on voit que la somme figurant au second membre de (5) représente l'intensité électrique totale émise par le nœud ramifié A vers l'ensemble des circuits homologues des différentes barres qui se joignent en ce point : une alimentation complémentaire directe du nœud A par une intensité I_A égale à la quantité connue M_A permet donc de satisfaire aux équations (5) en chaque sommet de la structure. L'alimentation des nœuds électriques V_{AU} figuratifs des déplacements doit être telle que les équations (4) se trouvent à leur tour satisfaites, et que d'autre part les déformations soient compatibles avec les données géométriques de la structure.

3.1. Parcourons la maille ABC ... A dans le sens direct; soient α, β les cosinus directeurs des axes A**bb'**, B**cc'**, ... attachés aux pièces AB, BC, ... La fermeture de la maille avant et après la déformation entraîne, en sommant sur le parcours complet

$$(6) \qquad S\, l_{AB}\, \mathbf{b} = 0, \qquad S\, l_{AB}\, \psi_{AB}\, \mathbf{b}' = 0,$$

relations qui, écrites scalairement et combinées, donnent

$$(7) \qquad S\, l_{AB}\, \alpha_{AB}\, (V_{AB}) - V_1 = 0, \qquad - S\, l_{AB}\, \beta_{AB}\, (V_{AB} - V_2) = 0.$$

V_1 et V_2, constantes arbitraires, s'interprètent dans l'analogie comme les potentiels de deux nœuds auxiliaires traduisant la déformation de la maille. Relions en étoile chacun de ces *nœuds de maille* à tous les nœuds de déplacement V_{AB} des barres de la maille par des impédances respectives $1/F\, l_{AB}\, \alpha_{AB}$ et $-1/F\, l_{AB}\, \beta_{AB}$ (F, constante d'homogénéité, ici une force arbitraire) : les équations (7) expriment qu'aucune intensité n'est à injecter en ces nœuds. *Les étoiles de mailles traduisent donc de manière entièrement automatique les propriétés géométriques de la structure*, et se superposent au réseau analogique proprement dit; elles se réduisent, dans une maille rectangulaire, à la simple connexion des nœuds de déplacement des travées parallèles.

Il est important de rendre ce réseau supplémentaire non dissipatif en reliant chaque nœud de déplacement à la masse par les impédances oppo-

sées à celles qui le relient aux nœuds de maille; ces impédances s'annulent pour les barres intérieures à la structure, parcourues deux fois en sens opposé sur deux mailles adjacentes.

3.2. Pour satisfaire alors aux équations (4), on se propose d'alimenter les nœuds de déplacement V_{AB} par des intensités I_{AB} appropriées; une partie i_{AB} est absorbée par les branches du réseau de mailles et le restant t_{AB} (produit de l'effort tranchant hyperstatique dans AB par la portée l_{AB}) par le triangle d'impédances de la pièce. Considérons, à partir de l'équilibre, le système de déplacements virtuels $\delta\mathbf{A}$ le plus général compatible avec la géométrie de la figure ($\delta l = 0$) et la rigidité de la structure ($\delta\Phi = 0$); un calcul élémentaire des travaux virtuels des différentes forces montre qu'on a, en sommant par rapport à tous les nœuds de déplacement

$$\Sigma\mathbf{F}_{AB}\delta\mathbf{A} = \Sigma Q_{AB}\delta\psi_{AB} + \Sigma t_{AB}\delta\psi_{AB} = 0, \tag{8}$$

Q_{AB} représentant la contribution, connue, des forces $\mathbf{F}_A$. Mais, par suite de la condition de non-dissipation imposée aux réseaux de mailles, la somme $\Sigma i_{AB}\,\delta\psi_{AB}$ est identiquement nulle dans le déplacement envisagé, de sorte que

$$\Sigma Q_{AB}\delta\psi_{AB} + \Sigma l_{AB}\delta\psi_{AB} = 0. \tag{9}$$

Il suffit donc, après avoir réduit (9) en fonction de rotations indépendantes, de prendre $I_{AB} = - Q_{AB}$ pour que le système d'alimentation des déplacements satisfasse à toutes les équations proposées. Il est clair que, du fait de la dépendance (6) des ψ, on peut envisager, pour une même structure et un même système de charges extérieures, plusieurs solutions dans l'alimentation directe I_{AB} des nœuds de déplacement : dans chaque cas, la redistribution d'intensités effectuée par les étoiles de mailles dans le réseau analogique conduit aux mêmes valeurs des potentiels de déformation et de déplacement.

4. Les principes de l'analogie décrite ont été appliqués, pour la mise au point du montage électrique, à l'étude complète d'un portique droit à trois étages chargé dyssymétriquement; l'emploi des impédances imaginaires pures, selfs et capacités, en alimentation basse fréquence, s'impose par sa simplicité et donne, sans mise en œuvre délicate, une précision de 1 % sur les potentiels, dont se déduisent immédiatement les moments de flexion dans l'ensemble de la structure.

(*) Séance du 13 février 1961.

(*Laboratoire de Mécanique physique de la Faculté des Sciences de Paris et Laboratoire d'Analogies électriques de l'Institut Blaise Pascal du C. N. R. S.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude de l'émission de* Si X *dans les couches extérieures du Soleil.* Note (*) de Mme **Charlotte Pecker**, transmise par M. André Danjon.

Le silicium est un élément très abondant dans l'atmosphère solaire. D'après les déterminations de Russell ou de Unsöld, cette abondance est comparable à celle du fer, et au moins dix fois plus importante que celle d'éléments tels que le nickel ou le calcium. Il est donc logique de rechercher des raies dues au silicium fortement ionisé, soit dans les raies d'émission du lointain ultraviolet solaire, soit dans les raies coronales.

Parmi les différents ions du silicium plusieurs fois ionisé, Si X doit être un des plus importants car son potentiel d'ionisation étant très voisin de celui de Fe XIV, les abondances relatives de Si X et de Fe XIV doivent être comparables dans la couronne.

1. *Etude spectroscopique de* Si X : *détermination des longueurs d'onde.* — Les seules études spectroscopiques ont été faites par Ferner (1) qui a étudié cet ion en même temps que Na VII, Mg VIII et Al IX, de la même séquence isoélectronique, celle de B I.

Le fondamental est un doublet $2s^2\,2p\ {}^2P^0_{1/2,\,3/2}$ auquel doit correspondre une raie coronale très intense, malheureusement, dans l'infrarouge ($\lambda = 14\,306$ Å).

La configuration suivante $2s\,2p^2$ comprend de nombreux niveaux ${}^4P$; ${}^2D_{3/2,\,5/2}$; ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2,\,3/2}$. Le premier est un niveau métastable : les intercombinaisons doublet-quadruplet sont interdites, ce qui ne veut pas dire pour autant qu'elles soient absentes dans les conditions d'excitation exceptionnelles de la couronne solaire.

Les transitions $2s\,2p^2\ {}^4P - 2s^2\,2p\ {}^2P^0$ se trouvent dans le domaine 608-620 Å sans qu'il soit possible d'en donner la longueur d'onde à quelques angströms près, étant donné l'imprécision des mesures spectroscopiques. Notons cependant dans ce domaine, une raie λ 614,9 pour laquelle aucune identification n'a été trouvée au cours de notre étude systématique (2). Les trois autres termes ${}^2D$, ${}^2S$, ${}^2P$ donnent des transitions permises avec le fondamental. Les longueurs d'onde correspondantes étant rassemblées dans le tableau ci-dessous (tableau I). Elles ont été calculées à l'aide des tables de C. Moore (3).

Tableau I.

$2s^2\,2p\ldots$ / $2s\,2p^2$.	${}^2P^0_{1/2}$.	${}^2P^0_{3/2}$.	Obs(Rense).
${}^2D_{3/2}$	347,4	356,1	344,7?
${}^2D_{5/2}$	–	356,1	354,9
${}^2S_{1/2}$	272,0	277,3	272,3 -276,8
${}^2P_{1/2}$	256,6	261,3	257,1?-261,2
${}^2P_{3/2}$	253,8	258,3	257,1?

Les potentiels d'excitation des trois niveaux sont respectivement : $\chi\,(^2D) = 35{,}7$ eV; $\chi\,(^2S) = 45{,}6$ eV; $\chi\,(^2P) = 48{,}8$ eV, alors que le potentiel d'ionisation de Si X est de 401,3 eV. On a également placé dans ce tableau les longueurs d'onde de raies observées par Violett et Rense [4] à une distance compatible avec les imprécisions spectroscopiques aussi bien du spectre étudié au laboratoire que du spectre ultraviolet. Pour λ 354,9, λ 273, λ 276,8, aucune autre identification n'a été trouvée au cours de notre étude systématique [2]. Par contre pour λ 344,7, λ 261,2 et λ 257,1, d'autres identifications sont possibles. Pour λ344,7 on a déjà signalé la proximité de la raie de résonance du Fe X et notre raie de Si X pourrait être un blend. Dans le cas λ 257,1, la raie *Lyman* β de He II à λ 256,3 se trouve suffisamment loin pour qu'on puisse supposer la présence d'un blend important.

Notons ici qu'un retour aux premiers travaux de Ferner [1] nous a permis de voir que le nombre d'onde assigné au niveau ^2D avait été modifié, le premier résultat obtenu conduisant pour la raie λ 354,9 à une longueur d'onde calculée de λ 355,1 et non plus λ 356,1. La deuxième transition se trouve alors à λ 346,5.

2. *Etude des intensités relatives des différentes transitions.* — Aucune force d'oscillateur n'a été calculée pour aucune de ces transitions; ce que nous pouvons utiliser actuellement ne sont que des intensités relatives obtenues à l'aide de la loi de Burger-Dorgelo; d'abord nous calculons les intensités relatives des différents multiplets, ensuite les intensités relatives des différents termes à l'intérieur d'un même multiplet. Dans une échelle d'intensité tout à fait arbitraire, nous obtenons les résultats suivants (colonne 2 du tableau II) que nous comparons aux observations de Violett et Rense (colonne 3).

TABLEAU II.

λ.	Intensités théoriques.	Intensités observées.	Remarques.
355,1	6,7	30	–
346,5	3,3	20	Blend raie Fe X, O IV ?
272	0,7	5	–
277,3	1,3	5	–
258,3	3,3	20	Blend He II ?
256,6	1,35		
261,3	0,7	15	Blend par O III (260,9)
253,8	0,7	–	Non observé

3. *Conclusion.* — Les résultats semblent très comparables, étant donné l'imprécision des données aussi bien en longueurs d'onde qu'en intensités. Évidemment certaines raies sont blendées, il n'est pas douteux qu'une partie de l'intensité de λ 261,3 doit être due à O III, pourtant bien peu intense au laboratoire par rapport à d'autres raies de la même série, absentes dans le spectre ultraviolet.

Une partie de λ 344,7 est due à Fe X, l'autre à Si X vraisemblablement. Enfin le fait le plus curieux semble être la présence de deux fortes raies de Si X au voisinage de la raie *Lyman* β de l'hélium ionisé. La présence de la résultante de ces trois raies λ 256,3, λ 256,6, λ 258,3 à λ 257,1 conduit à penser que la raie *Lyman* β de He II n'est probablement pas aussi intense qu'on l'a cru. Il faut également noter que les deux raies de Si X sont suffisantes à elles seules pour expliquer cette intensité observée de 20, si naturellement on peut affirmer que λ 354,9 est due à Si X, ce qui semble peu douteux.

On peut également noter que Zirker et Thomas discutant l'excitation de He II dans l'atmosphère solaire ont trouvé que le rapport des intensités prédites *Ly* β/*Ly* α était inférieur d'au moins un facteur 10 par rapport à la valeur observée, en supposant λ 257 seulement dû à He II.

Il semble donc que l'identification proposée dans la présente Note explique cette difficulté.

Enfin une dernière preuve à l'appui de ces identifications est la présence des transitions correspondantes chez d'autres ions de la même séquence isoélectrique Na VII, Mg VIII, Al IX.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) E. Ferner, *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 28 A, n° 4, 1941; 36 A, n° 1, 1948.
(2) C. Pecker et F. Rohrlich, *Mem. Soc. Roy. Sc. Liège*, 1960.
(3) C. Moore, *Atomic Energy Levels*, N. B. S., 1949.
(4) T. Violett et N. Rense, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 954.

RELATIVITÉ. — *Sur les fronts d'onde en théorie unitaire d'Einstein. Cas d'une caractéristique de Maurer-Tison.* Note (*) de MM. **August Montserrat** et **Louis Mas**, présentée par M. Joseph Pérès.

En introduisant une connexion riemannienne on étudie les discontinuités du tenseur de courbure correspondant à la traversée d'une surface caractéristique tangente en chaque point au cône $h_{\alpha\beta}\, l^\alpha l^\beta = 0$ [1].

1. Comme dans notre précédente étude [2] nous partons des équations de liaison :

(1) $$_{(L)}\nabla_\rho\, g_{\lambda\mu} = 2 g_{\lambda\sigma} N^\sigma_{\sigma\mu} \quad [3].$$

Nous poserons

$$N^\sigma_{\alpha\rho} = \frac{1}{2}(L^\sigma_{\alpha\rho} - L^\sigma_{\rho\alpha}), \qquad M^\sigma_{\alpha\rho} = \frac{1}{2}(L^\sigma_{\alpha\rho} + L^\sigma_{\rho\alpha});$$

$$g_{(\alpha\beta)} = h_{\alpha\beta}, \qquad g_{[\alpha\beta]} = k_{\alpha\beta}.$$

En symétrisant (1) on obtient

(2) $$_{(M)}\nabla_\rho\, h_{\lambda\mu} = N^\sigma_{\lambda\rho} k_{\sigma\mu} + N^\sigma_{\mu\rho} k_{\sigma\lambda}.$$

D'autre part si Γ est la connexion riemannienne correspondant à $h_{\alpha\beta}$ on a identiquement

(3) $$_{(\Gamma)}\nabla_\rho\, h_{\alpha\beta} = 0.$$

De (2) et (3) il vient

$$h_{\sigma\mu}(\Gamma^\sigma_{\lambda\rho} - M^\sigma_{\lambda\rho}) + h_{\lambda\sigma}(\Gamma^\sigma_{\mu\rho} - M^\sigma_{\mu\rho}) = N^\sigma_{\lambda\rho} k_{\sigma\mu} + N^\sigma_{\mu\rho} k_{\sigma\lambda}$$

et par application de l'algoritme de Christoffel on a

(4) $$\Gamma^\nu_{\rho\mu} = M^\nu_{\rho\mu} + h^{\nu\lambda} k_{\sigma\mu} N^\sigma_{\lambda\rho} + h^{\nu\lambda} k_{\sigma\rho} N^\sigma_{\lambda\mu}.$$

2. *a.* D'après Husain [4] les discontinuités du tenseur de courbure $P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}$ associé à la connexion L, satisfont sur une caractéristique Σ de Maurer-Tison [5] d'équation locale $f(x^\alpha) = 0$, aux relations

$$[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] = l_\lambda A^\alpha_{\beta\mu} - l_\mu A^\alpha_{\beta\lambda} \qquad ([\partial_\rho L^\alpha_{\beta\lambda}] = l_\rho A^\alpha_{\beta\lambda}),$$

(5) $$l_\nu [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu [P^\alpha{}_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda [P^\alpha{}_{\beta,\mu\nu}] = 0 \qquad (l_\alpha = \partial_\alpha f),$$

(6) $$l_\alpha [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\beta}] = l_\beta [P_{\lambda\mu}] \qquad ([P_{\lambda\mu}] = [P^\alpha{}_{\lambda,\alpha\mu}]).$$

b. Si l'on considère Σ rapportée à des coordonnées telles que son équation locale soit $x^0 = 0$, on a $l_0 = 1$, $l_i = 0$, et de $l^\alpha l_\alpha = 0$: $l^0 = 0$, $l^i = h^{i0}$; et toujours d'après Husain [4] :

(7) $$\begin{cases} A^0_{i0} + A^0_{0i} = 0 \qquad ([P^\alpha{}_{\beta,0i}] = A^\alpha_{\beta i}), \\ \frac{1}{2} l_\nu (A^\nu_{\rho\mu} + A^\nu_{\mu\rho}) = 0 = a l_\rho l_\mu, \qquad A^\rho_{\alpha\rho} = a l_\alpha = 0. \end{cases}$$

Nous prenons aussi :

$$h^{\alpha\beta}A^{k}_{\alpha\beta}=0.$$

c. En dérivant (1) on obtient

(8) $$g_{\beta\lambda}A^{\beta}_{\mu\alpha}+g_{\mu\beta}A^{\beta}_{\alpha\lambda}=l_{\alpha}b_{\lambda\mu} \qquad (l_{\rho}l_{\alpha}b_{\lambda\mu}=[\partial_{\rho\alpha}g_{\lambda\mu}]).$$

De (5), (6) et (8) on déduit qu'à la traversée d'une caractéristique de Maurer-Tison, les seules discontinuités non nulles sont A^{0}_{i0}, A^{0}_{0i} et $A^{i}_{\cdot k}$. D'ailleurs

(9) $$g_{hk}A^{h}_{ji}+g_{jh}A^{h}_{ik}=0 \qquad (h, i, j, k=1, 2, 3).$$

Avec les notations habituelles :

$$P^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}=g^{\alpha\varepsilon}P_{\varepsilon\beta,\lambda\mu}, \qquad P_{\alpha\beta,\lambda\mu}=g_{\rho\alpha}P^{\rho}{}_{\beta,\lambda\mu},$$

on déduit de (9) :

(10) $$[P_{kj,0i}]+g_{jh}[P^{h}{}_{i,0k}]=0.$$

Et compte tenu de

$$l^{j}g_{jh}=l^{j}h_{jh}+l^{j}k_{jh}=-l^{j}k_{hj}=-l^{j}k_{hj}-l^{j}h_{hj}=-l^{j}g_{hj}$$

on obtient de (10)

(11) $$l^{j}[P_{kj,0i}]=l^{j}[P_{ji,0k}].$$

D'autre part, (9) peut s'écrire

$$g_{hk}A^{h}_{ji}-g_{hj}A^{h}_{ik}+2h_{hj}A^{h}_{ik}=0$$

ou encore

$$[P_{kj,0i}]-[P_{ji,0k}]+2h_{hj}[P^{h}_{i,0k}]=0.$$

En multipliant par l^{k}, compte tenu de (11), il vient

(12) $$l^{k}h_{hj}A^{h}_{ik}+l^{k}h_{hi}A^{h}_{kj}=0.$$

α. $\tilde{P}^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}$ étant le tenseur de courbure de $\tilde{L}^{\alpha}_{\beta\lambda}$ $(=L^{\alpha}_{\lambda\beta})$ on sait que [5]

(13) $$P_{\beta\alpha,\lambda\mu}+\tilde{P}_{\alpha\beta,\lambda\mu}=0.$$

3. *a*. Soit

$$R^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}=\partial_{\lambda}\Gamma^{\alpha}_{\beta\mu}-\partial_{\mu}\Gamma^{\alpha}_{\beta\lambda}+\Gamma^{\alpha}_{\rho\lambda}\Gamma^{\rho}_{\beta\mu}-\Gamma^{\alpha}_{\rho\mu}\Gamma^{\rho}_{\beta\lambda},$$

le tenseur de courbure de la métrique $h_{\beta\alpha}$; d'après Hadamard on a

$$[\partial_{\lambda}\Gamma^{\alpha}_{\beta\mu}]=l_{\lambda}C^{\alpha}_{\beta\mu}$$

et d'après Lichnerowicz [6] :

(14) $$l_{\nu}[R^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}]+l_{\mu}[R^{\alpha}{}_{\beta,\nu\lambda}]+l_{\lambda}[R^{\alpha}{}_{\beta,\mu\nu}]=0.$$

En dérivant (4) et en prenant les discontinuités on a

$$C^{\nu}_{\rho\mu}=\frac{1}{2}(A^{\nu}_{\rho\mu}+A^{\nu}_{\mu\rho})+\frac{1}{2}h^{\nu\lambda}k_{\sigma\mu}(A^{\sigma}_{\lambda\rho}-A^{\sigma}_{\rho\lambda})+\frac{1}{2}h^{\nu\lambda}k_{\sigma\rho}(A^{\sigma}_{\lambda\mu}-A^{\sigma}_{\mu\lambda}).$$

Après produit par l_ν, de (7), (8) et (12) il vient

$$(15)\qquad l_\nu C^\nu_{\rho\mu} = \frac{1}{2} l_\nu (A^\nu_{\rho\mu} + A^\nu_{\mu\rho}) + \frac{1}{2} l^\lambda h_{\sigma\mu} (A^\sigma_{\lambda\rho} + A^\sigma_{\rho\lambda}) + \frac{1}{2} l^\lambda h_{\sigma\rho} (A^\sigma_{\lambda\mu} + A^\sigma_{\mu\lambda}) = 0.$$

D'autre part, d'après (7) et (13) :

$$(16)\qquad l_\mu C^\nu_{\rho\nu} = \frac{1}{2} l_\mu h^{\nu\lambda} k_{\sigma\nu} (A^\sigma_{\lambda\rho} - A^\sigma_{\rho\lambda}) = h^{i\alpha} A^k_{i\alpha} g_{0k} = 0.$$

De (15) et (16), il vient

$$(17)\qquad [R^\alpha{}_{\rho,\alpha\mu}] = [R_{\rho\mu}] = 0$$

et de (14) et (17) [6] :

$$(18)\qquad [R^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]\, l^\lambda = 0.$$

b. Réciproquement, si l'on suppose que sur Σ les discontinuités de $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ satisfont aux (14) et (18) $\vec{l}$ est nécessairement isotrope [6] ($h_{\alpha\beta}\, l^\alpha\, l^\beta = 0$) et Σ est une caractéristique de Maurer-Tison et partant (5) et (6) sont satisfaites sur Σ.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) Les notations sont celles de Lichnerowicz.

(2) L. Mas et A. Montserrat, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 382.

(3) D'une manière générale $_{(L)}\nabla_\rho$ désignera la dérivée covariante par rapport à la connexion indiquée entre parenthèses.

(4) S. I. Husain, *Étude des ondes et de la radiation totale en champ unitaire d'Einstein* (*Thèse*, 1960).

(5) Mme F. Maurer-Tison, *Ann. scient. Ec. Norm. Sup.*, 76, 1959, p. 185 à 269.

(6) A. Lichnerowicz, *Annali di Matem.*, 4e série, 50, 1960.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le champ de Yang et Mills.* Note de MM. **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que le champ de Yang et Mills ne possède pas de masse propre mais qu'il existe une énergie de couplage entre les trois composantes vectorielles de ce champ.

1. Le champ de Yang et Mills (1) s'introduit quand l'on admet que la loi de conservation du spin isobarique a un caractère local. L'extension de cette idée de localisation à toutes les lois de conservation conduit au formalisme de Utiyama (2) rappelé ci-dessous.

Supposons l'intégrale d'action I :

(1) $$I = \int_\Omega \mathcal{L}(Q, Q_{,\mu})\, d^4 x,$$

où Q est un ensemble de champs ($Q_{,\mu} = \partial_\mu Q$), invariante sous les transformations infinitésimales d'un groupe de Lie G à n paramètres ε^a, soit

(2) $$Q \to Q + T_a Q^a,$$

où T_a sont les matrices de transformation des champs Q, satisfaisant aux relations :

(3) $$[T_a, T_b] = f_a{}^c{}_b T_c,$$

$f_a{}^b{}_c = -f_b{}^c{}_a$ étant les constantes de structure du groupe G. Supposer que les lois de conservation sont locales revient à étendre G à un groupe G′, défini par n fonctions arbitraires $\varepsilon^a(x_\mu)$ et à maintenir l'invariance du système sous G′. Ceci est possible si :

a. on introduit autant de champs d'interaction décrits par des quadrivecteurs $A^a_\mu(x)$ que le nombre a de paramètres du groupe G;

b. l'interaction entre les champs A et le champ original Q prend la forme $j^a_\mu A^a_\mu$ où j^a_μ est le courant déduit du lagrangien initial $\mathcal{L}$;

c. les champs A^a_μ se transforment sous G′ suivant la loi

(4) $$\delta A^a_\mu = f_b{}^a{}_c A^b_\mu \varepsilon^c(x) + \partial_\mu \varepsilon^a(x);$$

d. le nouveau lagrangien est obtenu en substituant dans l'original $\mathcal{L}$ le terme ∂_μ par

(5) $$\nabla_\mu = \partial_\mu - T_a A^a_\mu;$$

e. les équations de champ pour A^a_μ sont déduites du lagrangien $L_0(F^a_{\mu\nu})$ satisfaisant à la condition :

(6) $$\frac{1}{2}\frac{\partial L_0}{\partial F^a_{\mu\nu}} f_c{}^a{}_b F^b_{\mu\nu} = 0,$$

avec

$$F^a_{\mu\nu} = \partial_\mu A^a_\nu - \partial_\nu A^a_\mu - f_b{}^a{}_c A^b_\mu A^c_\nu. \tag{7}$$

En particulier si G est un groupe à un paramètre (groupe de jauge de Pauli), A_μ est le champ électromagnétique. Si G est le groupe R_3 des rotations à trois dimensions, A^a_μ ($a \sim 1, 2, 3$) est le champ de Yang et Mills, assurant la conservation du spin isobarique. Dans ce cas, les constantes de structure $f_a{}^c{}_b$ du groupe sont les composantes du tenseur complètement antisymétrique ε_{abc}.

2. Le champ de Yang et Mills A^a_μ conduit à la difficulté suivante :

— s'il n'a pas de masse, il est impossible de comprendre la faible portée des forces dans les interactions fortes ([3]);

— s'il a une masse il n'est pas renormalisable ([4]).

Nous nous proposons de montrer que le champ de Yang et Mills n'a pas de masse propre ([5]) (donc il est renormalisable), mais qu'il existe une énergie d'interaction entre les trois termes du triplet A^a_μ, ce qui résout la première difficulté.

En accord avec (6) et (7) considérons le lagrangien

$$\mathcal{L}_0(F^a_{\mu\nu}) = \frac{1}{4} F^a_{\mu\nu} F^a_{\mu\nu} = \frac{1}{4} (\partial_\mu A^a_\nu - \partial_\nu A^a_\mu - \varepsilon^{abc} A^b_\mu A^c_\nu)^2. \tag{8}$$

Les équations de champ $(\partial\mathcal{L}_0/\partial A^a_\mu) - \partial_\nu [\partial\mathcal{L}_0/\partial(\partial_\nu A^a_\mu)] = 0$ s'écrivent

$$\varepsilon^{adb} F^d_{\rho\mu} A^b_\rho - \partial_\rho F^a_{\rho\mu} = 0, \tag{9}$$

soit en y remplaçant $F^a_{\mu\nu}$ par son expression

$$\Box A^a_\mu + \partial_\mu \partial_\rho A^a_\rho = \varepsilon^{abd} (A^d_\mu \partial_\rho A^b_\rho + A^b_\rho \partial_\mu A^d_\rho + A^b_\rho \varepsilon^{def} A^e_\rho A^f_\mu), \tag{10}$$

un calcul simple mais un peu long montre que les solutions du système d'équations ci-dessous sont aussi solution de (10) :

$$\Box A^a_\mu = \lambda^2 A^b_\rho (A^a_\rho A^b_\mu . A^b_\rho A^a_\mu), \tag{11}$$

$$\partial_\rho A^d_\mu = \lambda \varepsilon^{def} A^e_\mu A^f_\rho, \tag{12}$$

$$\lambda^2 = \lambda + 1. \tag{13}$$

Remarquons que (12) entraîne $\partial_\rho A^a_\rho = 0$.

En introduisant le rotationnel et le symbole $\wedge$ du produit extérieur et le point désignant le produit scalaire, le système précédent peut s'écrire :

$$\Box A^a_\mu = \frac{\lambda}{2} (A^b \operatorname{rot} A^c + A^c \operatorname{rot} A^b), \tag{14}$$

$$\operatorname{rot} A^a = 2\lambda (A^b \wedge A^c), \tag{15}$$

$$\lambda^2 = \lambda + 1, \tag{16}$$

où a, b, c désigne une permutation circulaire de 1, 2, 3.

L'équation (11) [ou (14)] montre que les champs A^a_μ n'ont pas de masse propre, mais qu'il existe une énergie d'interaction ($A^b \operatorname{rot} A^c + A^c \operatorname{rot} A^b$).

L'existence de cette énergie de cohésion est suffisante pour résoudre la difficulté de la théorie des interactions fortes de Sakurai ([3]). Cet auteur remarque d'ailleurs que si cette énergie est supérieure à la masse de deux pions, le champ de Yang et Mills se désintègre rapidement en deux mésons π.

Il serait intéressant d'obtenir une solution explicite du système précédent et de chercher la forme de la solution à symétrie sphérique si elle existe.

([1]) C. N. Yang et R. L. Mills, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 191.
([2]) R. Utiyama, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.
([3]) J. J. Sakurai, *Ann. Phys.*, 11, 1960, p. 1.
([4]) A. Komar et A. Salam, *Nucl. Phys.*, 21, 1960, p. 624.
([5]) M. G. Mayer, *Nuov. Cim.*, 11, nº 6, 1956.

PHYSIQUE DES EXPLOSIFS. — *Détermination expérimentale de l'adiabatique dynamique d'un explosif non réagi.* Note (*) de M. **Claude Fauquignon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Une méthode expérimentale de détermination de l'adiabatique dynamique d'un explosif non réagi est décrite et les résultats obtenus sont appliqués au calcul de la pression dans le front d'une onde de détonation stable.

1. *Introduction.* — La structure de l'onde de détonation stable est représentée, dans la théorie hydrodynamique classique, par la construction de la figure 1 (diagramme :pression, volume spécifique).

Le point C-J figure l'état du milieu en fin de réaction, il est déterminé par l'application de la condition de stabilité de Chapman-Jouguet; selon l'hypothèse de Zeldovich-von Neumann, la transformation thermodynamique qui permet de passer du point A (conditions initiales) au point CJ se compose d'un saut du point A au point VN, puis du segment VN-CJ, le point VN étant l'intersection de l'adiabatique dynamique (O) de l'explosif solide non réagi avec la droite (A, C-J).

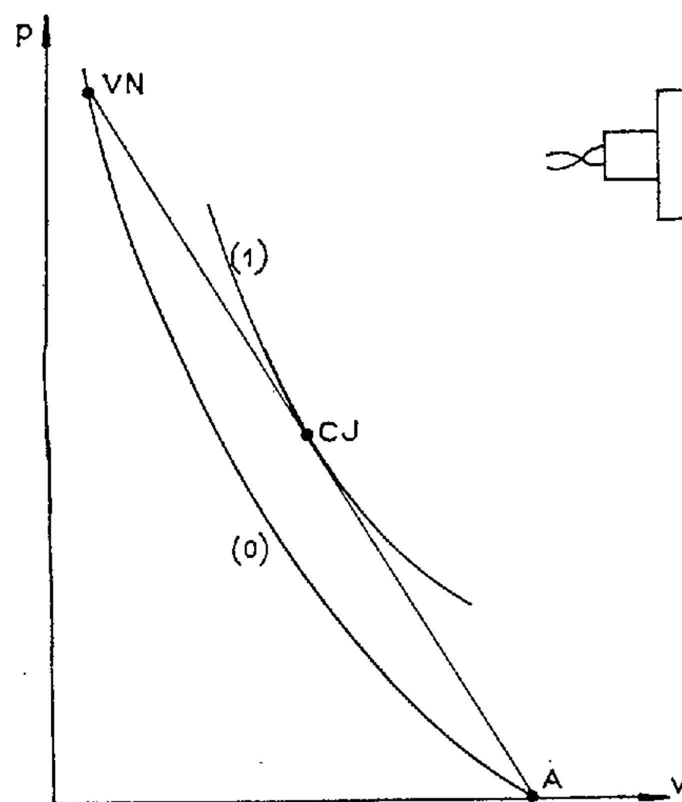


Fig. 1.

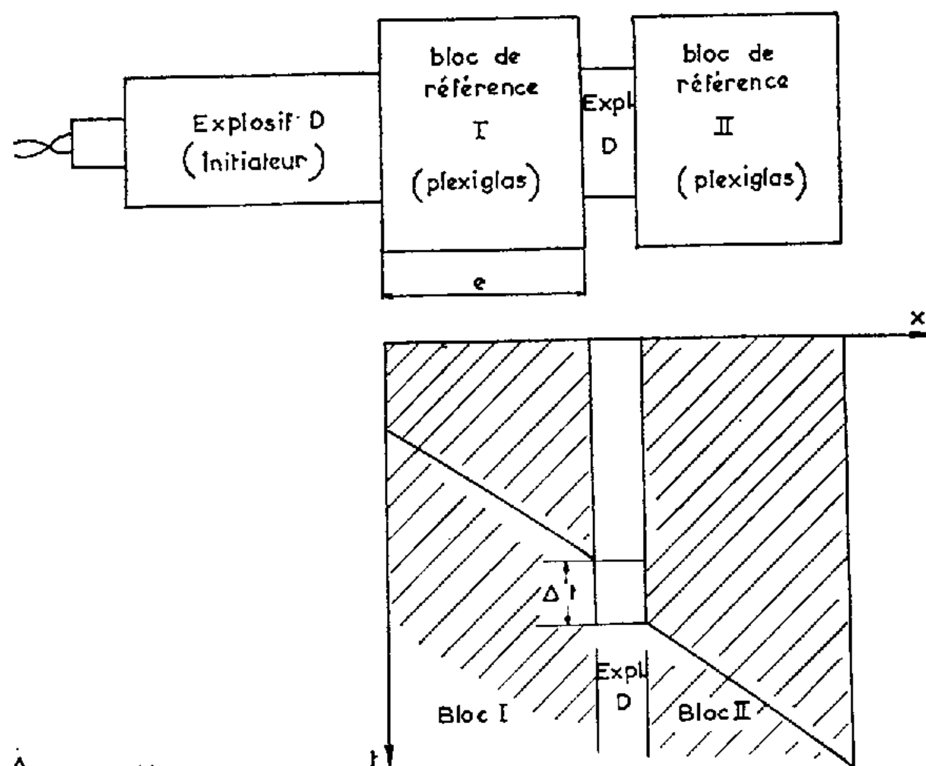


Fig. 2.

La présente Note propose une méthode expérimentale de détermination de l'adiabatique dynamique de l'explosif non réagi et expose les résultats de son application à un explosif déjà étudié par ailleurs sous la dénomination explosif D [1].

2. *Description de la méthode.* — Dans une étude de l'initiation de la détonation par choc [2], on a montré que lorsque le choc initiateur était assez faible, l'explosif ne détonait pas et se comportait comme un solide inerte. La construction des caractéristiques de choc pour ces faibles pres-

sions et l'extrapolation vers des pressions plus élevées permet de déterminer la courbe (O) et par suite la pression p_{VN} dans le cas du régime de détonation stable.

La construction des caractéristiques de choc de l'explosif non réagi repose sur des mesures de vitesses de choc, respectivement dans l'explosif, U_D, et dans un matériau de référence, le plexiglas, U_P, qui lui est juxtaposé. La méthode graphique qui permet, par application des conditions de compatibilité de part et d'autre de l'interface des deux milieux, de déterminer les grandeurs caractérisant le choc dans l'explosif a déjà été décrite ([3]) et nous nous contenterons de présenter le montage expérimental utilisé pour la mesure des vitesses de choc U_P et U_D (*fig.* 2).

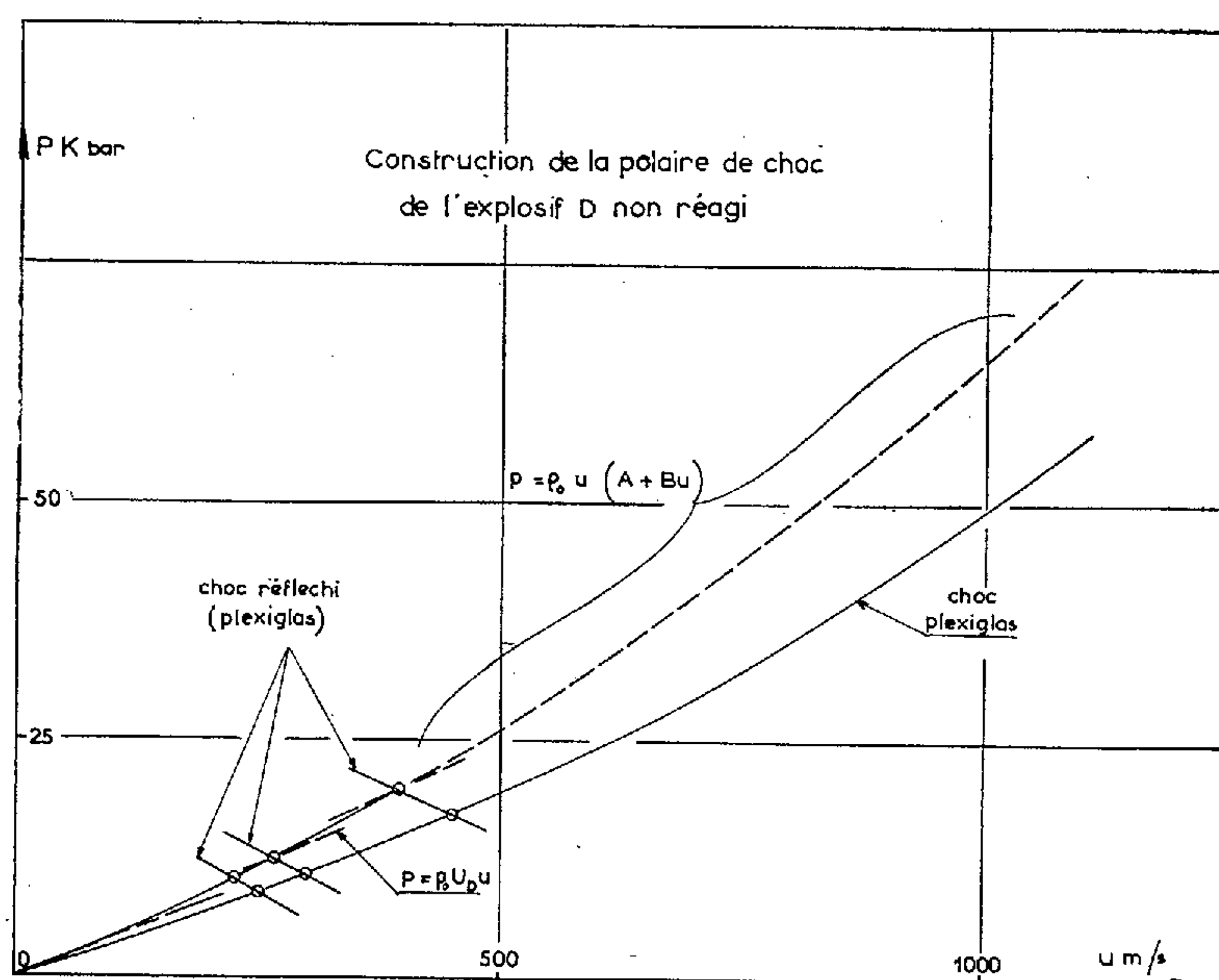


Fig. 3.

Le premier bloc de référence sert à affaiblir le choc, l'épaisseur *e* étant toujours supérieure à celle pouvant donner lieu à un réamorçage ([2]); la vitesse U_P est mesurée par la tangente à la fin de la trace dans ce bloc sur l'enregistrement à la caméra à miroir tournant dont la figure 2 donne une schématisation; la vitesse U_D est donnée par le rapport $l/\Delta t$ où l est l'épaisseur de la pastille d'explosif et Δt l'intervalle de temps séparant les traces dans les deux blocs.

3. *Caractéristiques de choc de l'explosif* D *non réagi.* — La construction graphique de la polaire de choc de l'explosif D non réagi est représentée sur la figure 3.

D'autre part, la figure 4 montre une relation linéaire entre la vitesse de l'onde U_D et la vitesse matérielle qui peut s'exprimer sous la forme

$U_D = A + Bu$ où $A = 2\,400$ m/s et $B = 1{,}66$; par suite, la polaire de choc peut être représentée par une pararabole :

$$U_D = A + Bu,$$
$$p = \rho_0 U_D u \ \ldots \ \text{conservation de la quantité de mouvement},$$
$$p = \rho_0 u (A + Bu).$$

Cette courbe a été tracée sur la figure 3 et permet l'extrapolation des résultats expérimentaux vers les fortes pressions (*fig.* 4).

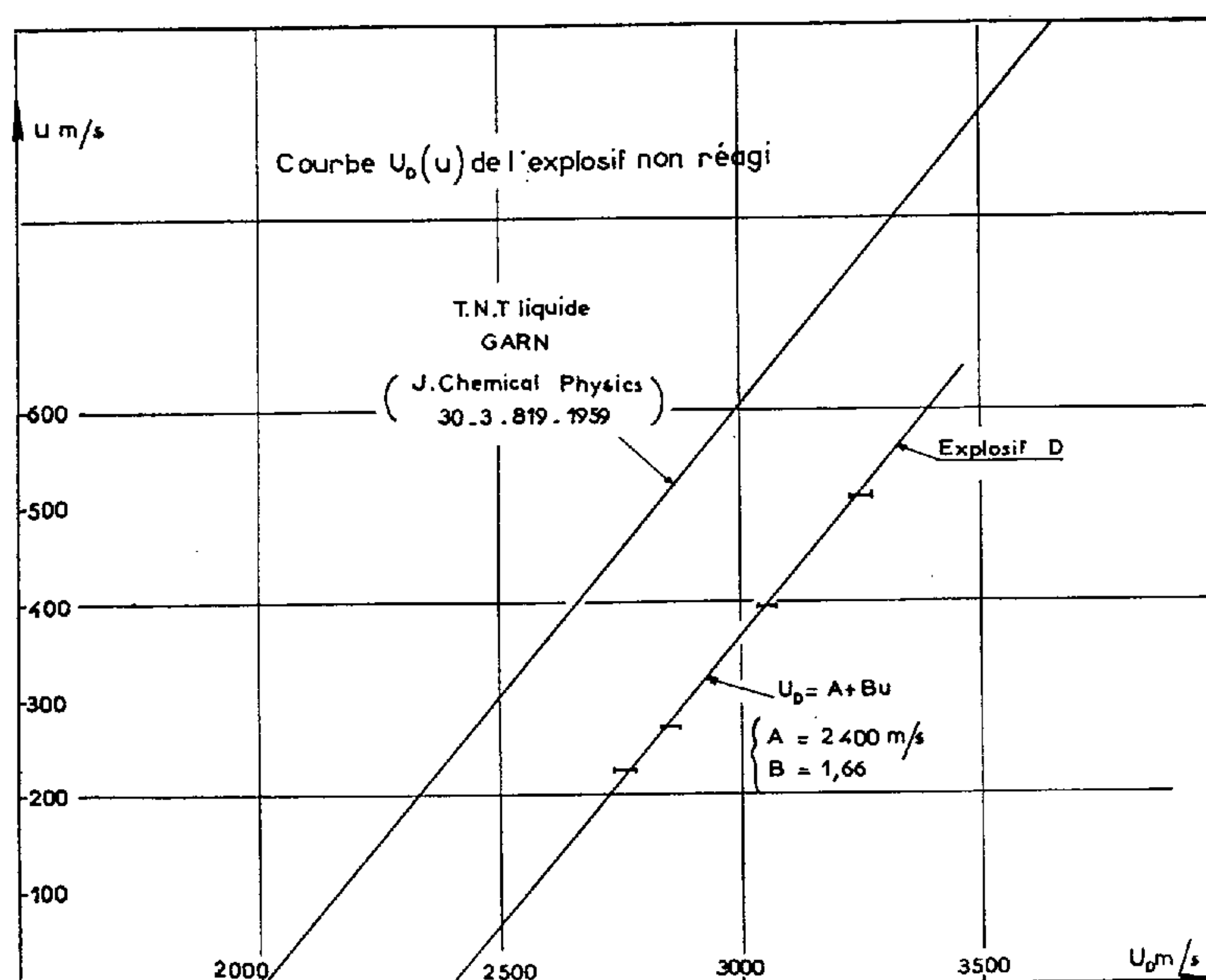


Fig. 4.

4. *Calcul de la pression de von Neumann.* — La pression de von Neumann peut être déduite directement des équations établies plus haut en prenant pour U_D la valeur de la vitesse de détonation stable :

$$p_{VN} = \frac{\rho_0 U_D (U_D - A)}{B}.$$

Soit, pour $\rho_0 = 1{,}6$ et $U_D \cong 8\,000$ m/s :

$$p_{VN} = 431 \text{ K}b.$$

La pression C-J calculée pour l'explosif D (1) étant de 220 Kb, on voit qu'on a $p_{VN} \# 2\, p_{CJ}$.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) J. Berger, J. Favier et Y. Nault, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 771.
(2) J. Favier et C. Fauquignon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1291.
(3) C. Fauquignon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 38.

(*Commissariat à l'Énergie Atomique.*)

CAPILLARITÉ. — *Sur une correction à la formule empirique décrivant l'influence de la température sur la tension superficielle.* Note (*) de M. **Marius Borneas**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a proposé plusieurs formules empiriques pour décrire l'influence de la température sur la tension superficielle ([1]). La plus connue est celle d'Eötvös-Ramsay-Shields :

$$\gamma = k v^{\frac{3}{2}} (T_c - \varepsilon - T). \tag{1}$$

De même, parmi les plus satisfaisantes, sont les formules de Katayama :

$$\gamma = k y^{\frac{2}{3}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \tag{2}$$

et de Katayama-Guggenheim :

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{11}{9}}. \tag{3}$$

Toutes ces formules montrent une diminution monotone de la tension superficielle par rapport à l'augmentation de la température. Mais si le liquide se trouve en rotation, aucune des formules citées n'est plus applicable à cause de l'apparition de l'effet rotocinétique ([2]), ([3]). Cela provient, d'une part de la valeur en général plus grande de la tension superficielle rotocinétique et, d'autre part, du fait que la variation avec la température est différente, étant moins régulière.

Pour obtenir la concordance avec l'expérience, les formules du type (1), (2) ou (3) doivent être corrigées par un terme supplémentaire. La tension superficielle rotocinétique s'exprimera en fonction de la température par la formule corrigée

$$\gamma_r = \gamma + \sigma, \tag{4}$$

où γ peut avoir l'une des formes (1), (2) ou (3).

En ce qui concerne l'expression de σ, les données déjà connues sur l'effet rotocinétique suggèrent qu'il doit dépendre de la température, du traitement préalable du liquide et qu'il doit être une fonction de la fréquence.

A l'occasion de nos premières expériences, nous avons pensé que la tension superficielle rotocinétique pouvait dépendre de la fréquence par l'intermédiaire de la vitesse périphérique. Mais les données expérimentales d'alors ont été trop peu nombreuses pour qu'on puisse affirmer quelque chose avec certitude, c'est pourquoi nous avons entrepris d'autres mesures.

Pour nous convaincre de la dépendance ou de la non-dépendance de σ par rapport à la distance au centre de rotation, nous avons effectué dans le présent travail, par la méthode Lecomte du Noüy, un certain nombre

de mesures avec des fréquences différentes et des anneaux dont les diamètres étaient compris entre 5,48 et 13,58 mm. Les liquides étudiés ont été le glycol et le cyclohexanol. Les valeurs des tensions superficielles rotocinétiques obtenues (en dynes par centimètre) sont les suivantes :

Pour le glycol :

Diamètre de l'anneau (mm).	Fréquence de rotation (t/mn).					
	0.	40.	58.	70.	100.	143.
5,48	47,04	47,10	47,18	47,21	47,49	47,90
6,18	47,05	47,08	47,20	47,24	47,45	47,98
7,38	47,08	47,09	47,16	47,22	47,44	47,93
7,83	47,02	47,12	47,18	47,21	47,41	47,94
8,53	47,06	47,09	47,15	47,18	47,40	47,92
9,08	47,07	47,08	47,14	47,20	47,40	47,94
10,38	47,05	47,06	47,18	47,20	47,44	47,95
11,28	47,04	47,11	47,19	47,22	47,47	47,93
12,58	47,05	47,08	47,20	47,25	47,41	47,93
13,58	47,03	47,10	47,20	47,22	47,45	47,89

Pour le cyclohexanol :

Diamètre de l'anneau (mm).	Fréquence de rotation (t/mn).					
	0.	40.	58.	70.	100.	143.
5,48	34,50	34,63	34,75	34,85	35,27	36,15
6,18	34,51	34,62	34,75	34,86	35,21	36,19
7,38	34,49	34,65	34,73	34,87	35,27	36,18
7,83	34,50	34,60	34,72	34,85	35,25	36,15
8,53	34,53	34,62	34,75	34,84	35,25	36,15
9,08	34,50	34,62	34,77	34,88	35,27	36,11
10,38	34,49	34,63	34,75	34,82	35,27	36,12
11,28	34,48	34,61	37,74	34,84	35,23	36,14
12,58	34,50	34,64	37,76	34,85	35,26	36,14
13,58	34,51	34,62	37,74	34,86	35,25	36,12

Les résultats présentés montrent nettement que le diamètre de l'anneau ne joue aucun rôle, autrement dit la fréquence n'entre pas dans l'expression de σ par l'intermédiaire de la vitesse périphérique, mais directement.

Toute formule traduisant l'influence de la température sur σ devrait en outre tenir compte de l'existence du minimum de tension rotocinétique et aussi de l'annulation de l'effet rotocinétique au-dessus de certaines valeurs de la température.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) S. Ono et S. Kondo, *Molecular Theory of Surface Tension in Liquids* (*Handbuch der Physik*, 10), Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1960.

(2) M. Borneas et E. Kalman, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1710.

(3) M. Borneas et I. Băbuţia, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2865 et 3281; 249, 1959, p. 1036; 250, 1960, p. 1613 et 2330; *Acta Phys. Polon.*, 18, 1959, p. 521; *Stud. cerc. şt. chim. Timişoara*, 6, nos 1-2, 1959, p. 153; 6, nos 3-4, 1959, p. 161; *Naturwiss.*, 47, 1960, p. 373; *Bul. şt. tehn. I. P. T.*, 5 (19), 1960, p. 383.

(*Institut polytechnique, Timisoara.*)

MAGNÉTISME. — *Effet d'un transfert de charge sur la relaxation paramagnétique.* Note de M. **Jean Hue**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'analyse de différents résultats expérimentaux concernant les niveaux d'énergie des ions paramagnétiques dans les cristaux et de leur facteur g, par Owen [1], a montré l'existence d'écarts systématiques entre les mesures de spectroscopie et de résonance d'une part et la théorie du champ cristallin d'autre part. On a rendu compte de ces écarts d'une manière satisfaisante pour la plupart des sels hydratés du groupe du fer, en introduisant, en plus du champ cristallin, un transfert d'électrons entre l'ion paramagnétique et les molécules d'eau; ainsi le complexe n'est plus purement ionique. Dans cette Note nous avons fait une tentative pour évaluer le rôle de cet effet dans la relaxation paramagnétique électronique de l'ion Ti^{+++} dans l'alun de titane. Le calcul concerne le processus direct.

1. L'ion titane Ti^{+++}, un électron magnétique $3d$, est entouré de 6 mol d'eau, celles-ci créent un champ de symétrie cubique; de plus, un champ trigonal dont l'axe est la diagonale du cube, Ot, se superpose au précédent. Ces champs ont pour effet de lever complètement la dégénérescence orbitale; soit χ_1 et χ_2 les fonctions d'ondes des états les plus bas ainsi obtenus (on les suppose éloignés des autres niveaux). Nous supposerons la molécule d'eau située dans un plan passant par un des axes cubiques (soit Oz) et normal au plan Ozt.

Soient 1, 2 les sites des protons, 3 celui de l'oxygène; φ_1, φ_2, φ_3 les fonctions d'onde orbitales; V_1, V_2, V_3 les potentiels dus aux protons; r_1, r_2, r_3 les distances de l'électron aux protons; le titane est à l'origine.

Tout d'abord, nous cherchons une orbitale moléculaire Ψ en résolvant $H\Psi = E\Psi$, avec :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - (e^2 Z_A) r_A^{-1} - (e^2 Z_1) r_1^{-1} - (e^2 Z_2) r_2^{-1} - (e^2 Z_3) r_3^{-1}. \tag{1}$$

$$\Psi = \alpha\chi_1 + \beta^1\varphi_1 + \beta^2\varphi_2 + \beta^3\varphi_3. \tag{2}$$

Les coefficients α et β^i sont sensiblement proportionnels au temps de séjour de l'électron sur le titane et sur les différents autres sites, respectivement. Nous faisons l'hypothèse (on la vérifiera dans la suite du calcul) que l'électron séjourne en moyenne moins longtemps sur la molécule d'eau que sur le titane, donc nous poserons $\beta < \alpha$. De plus, les deux protons jouent le même rôle donc $\beta^1 \neq \beta^2$, enfin l'électron reste très peu sur l'oxygène $(O)^{2-}$. Nous admettrons donc $\beta^3 \approx 0$.

Au voisinage d'un proton, l'état de l'électron est peu influencé par la présence des autres sites; on est donc conduit à traiter ce problème séparément pour chacun des centres. On substitue ensuite les fonctions ainsi

déterminées à la place de χ_1 et $\varphi_1 + \varphi_2$ dans l'orbitale moléculaire. Pour les fonctions d'ondes du titane, nous avons adopté les fonctions Φ_1 et Φ_2 de Kronig (²); pour les protons on obtient facilement les fonctions θ_1, θ_2, θ'_1, θ'_2 déduites de (1 s) par effet Zeemann. Nous obtenons donc deux fonctions

$$(3) \qquad \Psi = \alpha\,\Phi_1 + \beta(\theta_1 + \theta_2) \qquad \text{et} \qquad \Psi' = \alpha\,\Phi_2 + \beta(\theta'_1 + \theta'_2)$$

associées à des niveaux d'énergie dont la différence est $2\mu H$ et entre lesquels les vibrations de la molécule d'eau vont induire les transitions de la relaxation.

2. Les oscillations thermiques provoquent des vibrations de H_2O, l'électron est donc soumis à un champ variable avec le temps que nous avons schématisé en admettant que la variation du potentiel ne dépend que du mouvement relatif de l'ion titane et de H_2O supposée rigide (mouvement de H_2O parallèle à Oz).

La perturbation, différence entre la valeur du potentiel au temps (t) et sa valeur d'équilibre, s'écrit donc : $\delta V = u_z \sum_i V^i$ avec $V^i = -e^2 Z_i(z - z_i)/r_i^3$;

e, charge de l'électron; Z_i, charge efficace aux différents sites; u_z, déplacement relatif. Dans ce cas (deux niveaux) on prend $|\langle \Psi, m | \delta V | \Psi', m' \rangle|^2$ comme évaluation approchée de l'inverse du temps de relaxation spin-réseau (m et m', nombre quantique de vibration), et on néglige les termes en β^2.

On obtient pour le temps de relaxation T'_1 :

$$(4) \qquad \frac{1}{T'_1} = \left\{ \alpha^4 \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|(m|u_z|m')|^2} \frac{16\mu_0^2 H^2}{(W + 2w)^2} |a|^2 (I^i_{\chi_1\chi_2})^2 \right\} \left\{ 1 + 2\frac{\beta}{\alpha} \frac{I^i_{1\chi_1} + I^i_{2\chi_2}}{I^i_{\chi_1\chi_2}} \right\},$$

W (²) est la distance en énergie des niveaux orbitaux sur le titane, w (²) leur déplacement dû au couplage spin-orbite [a est identique à α dans (2)].

Les $I^i_{1\chi_1}$ représentent une sommation sur les éléments de matrices (tous réels) des perturbations V^i par exemple :

$$I^2_{1\chi_1} = -e^2 Z_2 \int \varphi_1 \frac{z - z_2}{\frac{1}{r_2^3}} \chi_1\, d\tau; \qquad I^2_{2\chi_1} = -e^2 Z_2 \int \varphi_2 \frac{z - z_2}{r_2^3} \chi_1\, d\tau.$$

La première accolade a la même structure que le temps de relaxation calculé par Kronig à part que le terme $I^i_{\chi_1\chi_2}$ est légèrement différent. Le terme nouveau ici est le deuxième terme de la seconde accolade qui traduit directement notre hypothèse; on vérifie bien que le quotient $(I^i_{1\chi_2} + I^i_{2\chi_2})/I^i_{\chi_1\chi_2}$ est déterminé essentiellement par le recouvrement des fonctions d'onde de l'ion paramagnétique et de la molécule H_2O.

Dans l'équation séculaire, les termes monoatomiques ont été obtenus à l'aide des valeurs spectroscopiques, ceux portant sur les protons sont tirés des tables de Preuss, les autres sont estimés à l'aide des valeurs asymptotiques des fonctions d'ondes. Nous avons ainsi obtenu la

valeur $0,25.10^{-3}$ pour β/α; nous avons certainement sous-estimé la grandeur du recouvrement des fonctions d'ondes du titane et des protons (qui doivent comprendre des fonctions $2p$). L'estimation des intégrales $I^{i}_{j\chi_j}$, nous fournit une valeur de l'ordre de 40 pour le quotient $(I^{i}_{1\chi_2}+I^{i}_{2\chi_2})/I^{i}_{\chi_1\chi_2}$.

En définitive nous obtenons $T'^{-1}_1 = T^{-1}_1 (1 + R)$; $R = 2.10^{-2}$.

3. Si l'on attribue au transport de charge le facteur de la relaxation R/T_1, on voit que celui-ci est ici moins efficace que le processus classique de Kronig; le rôle décisif joué par le recouvrement des fonctions d'ondes permet d'envisager une augmentation notable de R si l'on tient compte avec précision de l'état de l'électron sur la molécule H_2O. Nous espérons aussi appliquer cette théorie à des substances pour lesquelles l'étalement de la charge est plus accentué. Les mouvements de rotation de la molécule H_2O étant susceptibles d'induire des transitions dans notre processus, leurs fréquences propres plus basses et plus excitées à basse température peuvent permettre un effet Raman. Les vibrations de H_2O ne dépendent pas simplement du déplacement relatif de l'ion et de la molécule d'eau, une révision de cette hypothèse pourrait être féconde.

(1) OWEN, *Proc. Roy. Soc.* A 227, 1955, p. 183.
(2) KRONIG, *Physica*, 6, 1939, p. 33.

(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne, B. P. nº 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques de* Fe_2P. Note de Mme **Marie-Claire Cadeville** et M. **André J. P. Meyer**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Fe_2P dont le vecteur aimantation est dans l'axe de symétrie de la maille hexagonale a son point de Curie à — 7° C; le moment absolu est de 1,32 μ_B par atome de fer dans la molécule. Des échantillons contenant un excès de phosphore de 0,2 % pondéral semblent posséder une dureté magnétique extrême.

Le composé Fe_2P a été préparé par la méthode de Maronneau [1] : fusion d'un mélange de poudres comprimées de fer, phosphore rouge, cuivre dans les proportions 1/1/9, puis isolement de Fe_2P par dissolution de tous les autres composants du culot par de l'acide nitrique concentré chaud. Fe_2P est ainsi obtenu sous forme de petites aiguilles hexagonales grises. La fusion de ces aiguilles à 1365° C et leur maintien pendant un certain temps au-dessus de cette température permet d'éliminer lentement de l'alliage une faible quantité de phosphore, de l'ordre de 0,2 % en poids, probablement dissoute dans le réseau, et d'obtenir ainsi Fe_2P pur sous forme massive; les culots sont friables et facilement réductibles en poudre.

La densité mesurée de Fe_2P est de 6,85. Selon Hägg [2] Fe_2P possède une maille hexagonale du type C 22 contenant 9 atomes avec $a = 5,864$ Å, $c = 3,460$ Å, $c/a = 0,590$ [3].

Fe_2P, comme Fe_3P [4] avait déjà été signalé comme ferromagnétique [5]. Sur tous nos échantillons, avec ou sans excès de phosphore, nous avons constaté un point de Curie bien défini à -7 ± 1° C, très différent de celui de 80° C donné par le Chatelier et Wologdine [5].

Les aiguilles hexagonales de Fe_2P même très courtes, placées dans un champ magnétique homogène s'orientent dans la direction du champ. La direction privilégiée de l'aimantation spontanée se trouve donc confondue avec l'axe de symétrie de la maille hexagonale.

Les variations de l'aimantation en fonction du champ intérieur et de la température diffèrent nettement selon qu'elles sont mesurées sur des échantillons contenant ou non un excès de phosphore.

Sur les composés dont tout le phosphore excédentaire a été éliminé par maintien prolongé au-dessus de la température de fusion, on observe une variation thermique de l'aimantation d'allure parabolique usuelle. Sur la figure 1 nous avons représenté la courbe $\sigma = f(T)$ à $H_i = 24\,000$ Oe. L'approche à la saturation en fonction du champ est de la forme habituelle $\sigma = \sigma_\infty(1 - b/H^2)$ et la variation de σ_∞ en fonction de la température s'avère linéaire en T^2 entre 20 et 170° K : l'extrapolation de $\sigma_{\infty,T}$ vers 0° K donne pour l'aimantation à saturation absolue $\sigma_{\infty,0°K} = 103,4$ u. é. m. /g d'où l'on déduit un moment absolu de 1,32 μ_B par atome de fer dans la molécule de Fe_2P.

La substance est difficile à saturer à l'aide du champ, ce dont témoignent les valeurs élevées de b : à 20° K, $b = 1{,}73 . 10^7$ et à 110° K, $b = 1{,}50 . 10^7$. De ces nombres on peut tirer les valeurs approximatives de K_1, premier coefficient de l'énergie d'anisotropie, qui en négligeant K_2 sont données par $K_1 = 2{,}74\, b^{1/2}\, I_s$; ainsi à 20° K, $K_1 = 8{,}2 . 10^6$ et à 110 °K, $K_1 = 7{,}3 . 10^6$ ergs/cm³.

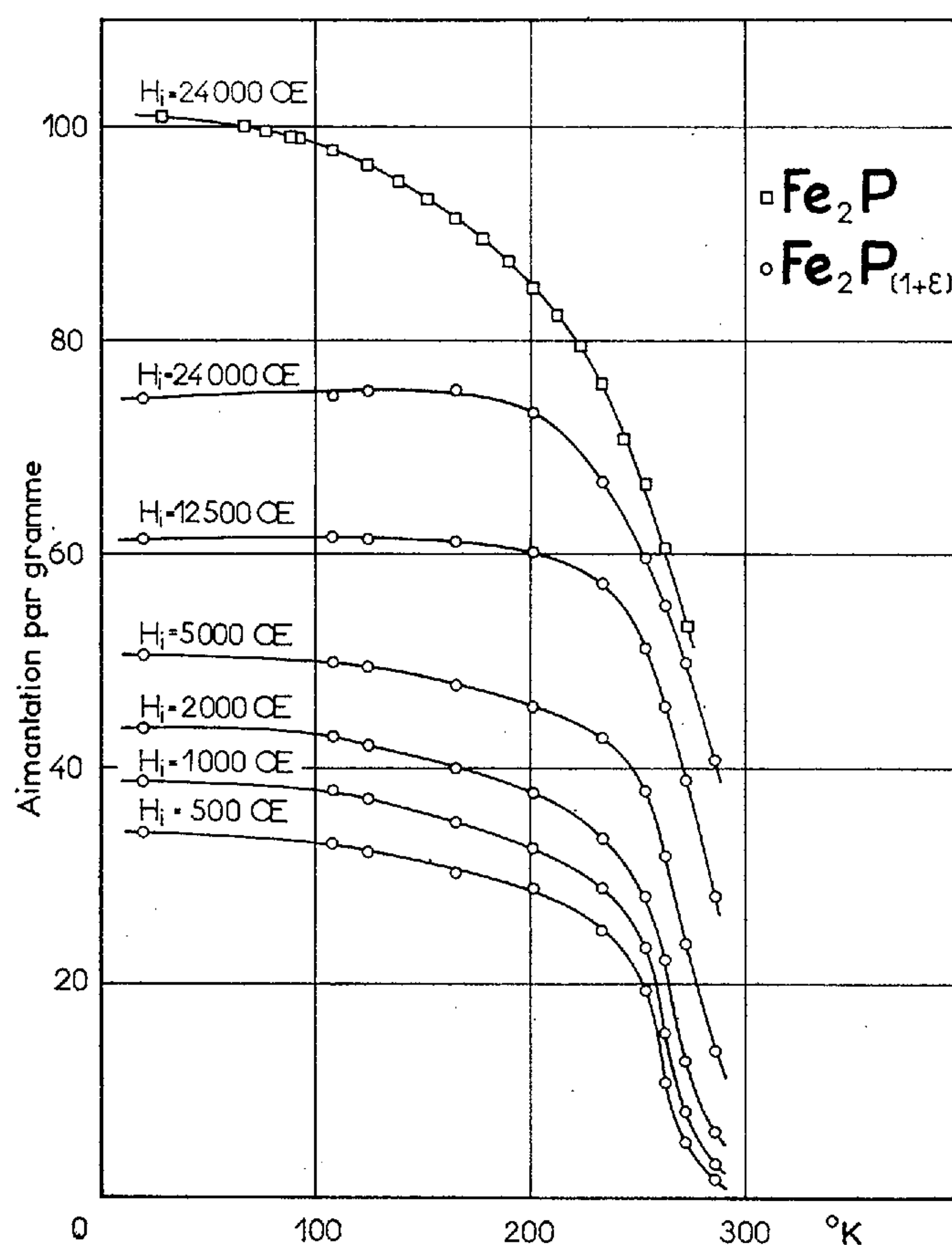


Fig. 1.

Une grande valeur numérique de K_1 devrait se traduire par un champ coercitif élevé : sur une poudre obtenue par broyage nous avons à 108° K mesuré $H_c = 450$ Oe.

Les composés $Fe_2\, P_{(1+\varepsilon)}$, contenant un excès de phosphore comme les aiguilles obtenues par la méthode de Maronneau, se distinguent par un tout autre comportement à l'analyse thermomagnétique. Des variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ intérieur sont représentées sur la figure 2. Dans la figure 1 sont tracées des variations de l'aimantation en fonction de la température pour quelques champs intérieurs. Les variations inhabituelles de l'aimantation en fonction de H et de T ne permettent pas de définir les aimantations à saturation et absolues.

Cependant au voisinage du point de Curie les courbes des composés avec ou sans excès de phosphore se confondent sensiblement; on en déduit que l'aimantation spontanée des deux substances doit être la même, l'excès de phosphore de 0,2 % pondéral apparaissant de toute façon insuffisant pour modifier la nature des interactions et des porteurs de moment. L'allure des courbes des figures 1 et 2 semble alors devoir être mise en rapport avec une dureté magnétique exceptionnelle puisque un champ

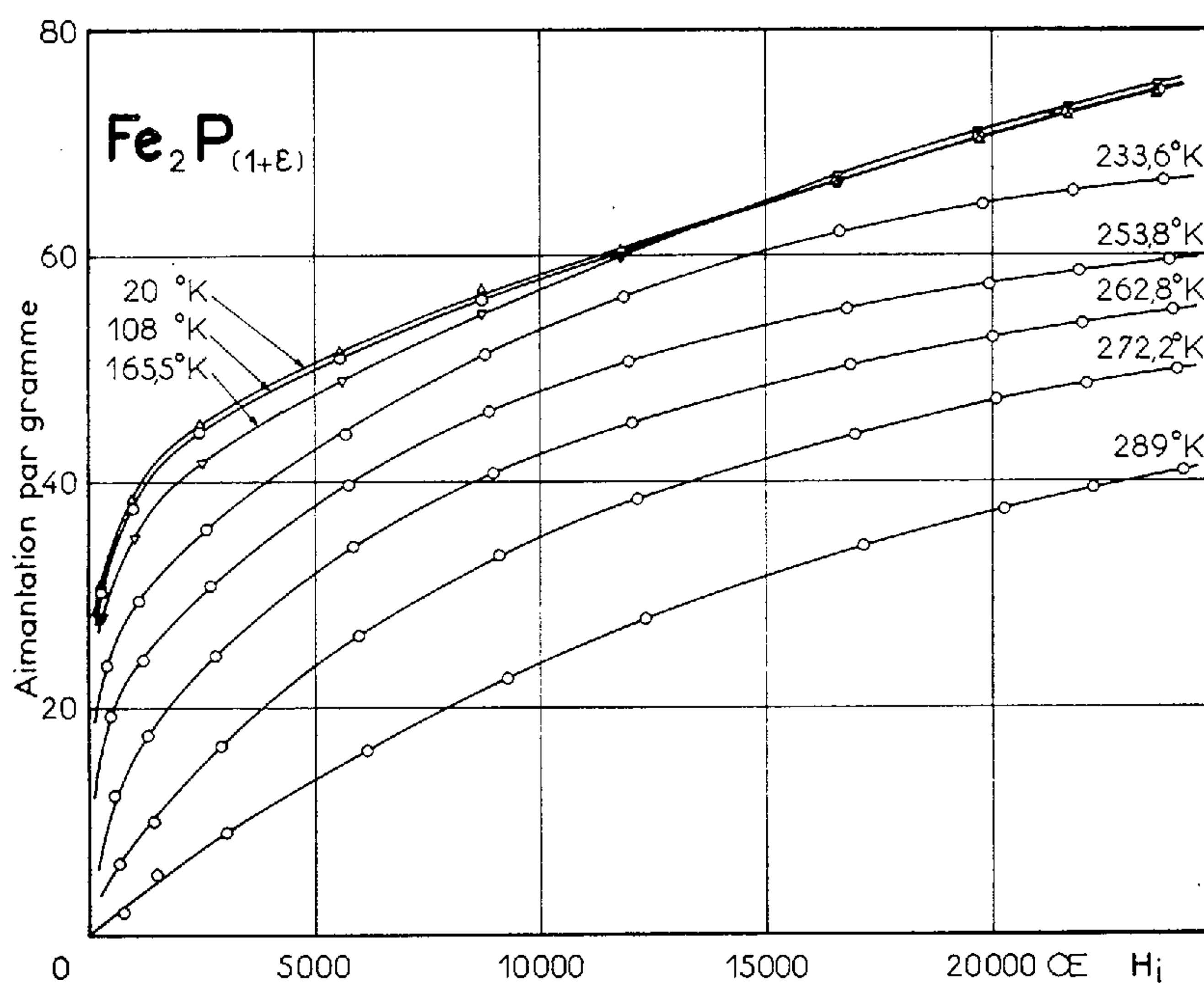


Fig. 2.

intérieur de 24 000 Oe ne permet d'approcher la saturation qu'à 75 % près. Cependant le champ coercitif mesuré à 77° K sur une poudre orientée après aimantation dans 24 000 Oe n'est que de 220 Oe.

Au-dessus du point de Curie les deux sortes d'échantillons de Fe_2P, présentent un même comportement thermomagnétique. Jusqu'à 980° C, limite supérieure de nos mesures, on observe un paramagnétisme de Curie-Weiss avec $1/\chi = (T - \theta_p)/C_M$ où $\theta_p = 165°$ C et $C_M = 1,97$ d'où se déduit un moment paramagnétique conventionnel de 1,98 μ_B par atome de fer dans la molécule.

(1) G. Maronneau, *Comptes rendus*, 130, 1900, p. 657.

(2) G. Hägg, *Z. Krist.*, 68, 1928, p. 470; *Nova Acta Regiæ Soc. Sci. Upsaliensis*, (4), 7, 1929, p. 26-43.

(3) C. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw Hill Book Company, New York, 1958.

(4) M.-C. Cadeville et A. J. P. Meyer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1621.

(5) H. Le Chatelier et S. Wologdine, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 709.

(Laboratoires Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.)

ÉLECTRONIQUE PHYSIQUE. — *Détermination de l'instant d'émission d'un photon du domaine visible avec une précision inférieure à* 3.10^{-10} s. Note (*) de MM. **Bernard Agrinier** et **Alain Raviart**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons déterminé les fluctuations de retard apportées par le tube photomultiplicateur dans les mesures d'instant d'émission d'un photon lumineux. Les résultats obtenus prouvent que les photomultiplicateurs rapides de développement récent, type 56 AVP, permettent de connaître l'instant d'émission d'un seul photon avec une précision de $3 (\pm 1).10^{-10}$ s. L'appareillage utilisé permet en outre d'étudier l'influence des électrodes du tube photomultiplicateur sur les fluctuations du temps de transit dans ce tube.

Les déterminations d'instant d'émission d'un photon dans le domaine visible sont utilisées dans certaines expériences de Physique atomique comme la mesure de vie moyenne de niveaux excités [1], l'étude des mécanismes de transfert d'énergie dans les scintillateurs [2] et l'astrophysique [3].

Le seul appareil récepteur possible dans ce domaine de temps très court est le tube photomultiplicateur utilisant l'effet photoélectrique comme détecteur. Jusqu'à maintenant cependant, la résolution en temps de cet appareil était non négligeable devant la durée des phénomènes étudiés, tels que vie moyenne d'états excités qui est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8} s.

Nous avons étudié la résolution limite du photomultiplicateur 56 AVP, (P. M.), à faibles fluctuations de temps de transit, afin de l'utiliser à la détermination de l'instant d'émission d'un photon.

Nous avons utilisé pour cela un générateur périodique d'étincelles extrêmement brèves [4] constitué par un relais Clare où l'étincelle éclate dans une atmosphère d'hydrogène à la pression de 7 kg entre contacts mouillés par du mercure. On provoque la fermeture du relais 50 fois par seconde à l'aide d'un électroaimant extérieur alimenté par le secteur. Nous avons monté ce relais dans un boîtier cylindrique, le relais étant coaxial au cylindre, le rapport des diamètres étant calculé de façon à faciliter l'adaptation à un câble coaxial d'impédance caractéristique 100 Ω.

La forme de l'impulsion électrique délivrée par le relais, observée à l'aide d'un oscilloscope Tektronix 517 dont on utilise directement les plaques de déflexion (temps de montée des plaques : $0{,}7.10^{-9}$ s), présente une largeur à mi-hauteur de $1{,}2.10^{-9}$ s.

Une fenêtre pratiquée dans le boîtier permet d'observer l'étincelle. L'image de cette étincelle est formée au centre de la photocathode du P. M. par un dispositif optique diaphragmé de telle sorte qu'un photoélectron au maximum par étincelle soit émis par la photocathode. La durée comprise entre l'instant d'arrivée de l'impulsion électrique à l'anode du P. M. et celui de l'apparition de l'impulsion électrique correspondante du générateur d'étincelles, est mesurée grâce à un montage convertisseur temps-amplitude

dont la résolution en temps, déterminée avec des impulsions électriques, est de $2{,}5.10^{-11}$ s.

La durée ainsi définie présente, autour de sa valeur moyenne, des fluctuations à répartition sensiblement gaussienne dont l'écart quadratique moyen a été trouvé égal à 3.10^{-10} s (largeur à mi-hauteur de la courbe de fréquence des retards comprise entre 6.10^{-10} et 10.10^{-10} s suivant les réglages).

Nous avons étudié l'influence des potentiels des électrodes de focalisation de l'optique d'entrée du photomultiplicateur : pour le meilleur des réglages, la demi-largeur à mi-hauteur obtenue a été de 3.10^{-10} s, ce qui donne une valeur par excès des fluctuations du temps de transit total dans le photomultiplicateur. Ce résultat est en bon accord avec les calculs du constructeur ([5]) et laisse espérer de meilleures précisions dans les mesures du type cité plus haut. En effet, on sait qu'on peut mesurer des vies moyennes de l'ordre de 10^{-8} à 2.10^{-9} s près avec un appareillage dont la résolution (demi-largeur à mi-hauteur de la courbe des retards pour deux événements coïncidents) est de 10^{-7} s, on peut donc espérer mesurer des vies moyennes de l'ordre de 10^{-10} s ou améliorer d'un facteur 100 la précision des mesures dans le domaine des 10^{-8} s.

La technique expérimentale décrite souffre cependant du fait que la forme exacte de l'impulsion lumineuse donnée par l'étincelle n'est pas connue.

On peut envisager d'étalonner l'appareillage en utilisant comme source de lumière la désexcitation d'un niveau d'énergie de largeur connue, excité par une impulsion très brève d'électrons, suivant la technique décrite par S. Héron ([1]) (exemple : raie $3\,{}^3D - 2\,{}^3P = 5\,875$ Å de l'orthohélium de vie moyenne $\sim 10^{-8}$ s, pression : 10^{-5} mm Hg). Connaissant la forme de l'impulsion lumineuse, on peut déduire de la courbe des retards observés, celle des fluctuations de temps du photomultiplicateur.

Le dispositif décrit utilisant comme source d'étincelles le relais Clare, permet l'étude précise des propriétés essentielles (exemple : fluctuation de temps de transit) des photomultiplicateurs rapides; appliqué à des mesures de temps, en Physique atomique ou nucléaire, il permet, particulièrement lorsqu'un grand nombre de photons sont émis simultanément (exemple : effet Cerenkov), une amélioration sensible de leur précision.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) S. Heron, M. Whirter et L. Rhoderrick, *Proc. Roy. Soc.*, n° 234, 1956, p. 565.
(2) Y. Koechlin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 391.
(3) R. Hanburry Brown et R. Twiss, *Proc. Roy. Soc.*, n° 242, 1958, p. 291.
(4) Q. Kerns, F. A. Kirsten et G. C. Cox, *Rev. Scient. Instr.*, 30, n° 1, janvier 1959.
(5) G. Pietri, *C. R. Colloque International sur l'Électronique nucléaire*, Paris, 1958.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la diversité d'aspect des courbes de sensibilité spectrale de photoconductivité de cristaux de sulfure de cadmium pur. Influence de la polarisation de la lumière excitatrice et du mode de préparation des cristaux étudiés.* Note (*) de MM. **Edmond Grillot**, **Evgueni F. Gross**, Mme **Marguerite Bancie-Grillot** et M. **Boris V. Novikov**, présentée par M. Jean Wyart.

Complétant l'étude de la structure de la courbe de photoeffet interne à 77° K de cristaux de sulfure de cadmium très pur, dont l'influence de l'épaisseur de l'échantillon a fait l'objet d'une récente Note [1], on précise ici l'influence de leur mode d'obtention ainsi que de l'état de polarisation de la lumière excitatrice. En dépit de la diversité d'aspect de ces courbes, certains niveaux d'énergie s'y manifestent comme propriété fondamentale du réseau de CdS.

D'importantes modifications des courbes de sensibilité spectrale de photoconductivité du sulfure de cadmium pur sont observables d'un cristal à un autre. Dans une récente Note [1], nous avons montré que l'un des facteurs de variation de la structure de ces courbes est simplement l'épaisseur du monocristal examiné. Deux cristaux provenant d'une même fournée de préparation (croissance à température aussi basse que possible) ont été comparés : pour l'un, de 80 μ d'épaisseur, l'intensité du photocourant est maximale pour 4 856 Å et décroît rapidement au-delà d'un point d'inflexion à 4 870 Å. Pour l'autre, de $\sim$ 500 μ d'épaisseur, ce même maximum est déplacé jusqu'à 4 900 Å : un accident de la courbe est apparent de part et d'autre de ce maximum : inflexion à 4 870 Å et brusque décroissance à 4 940 Å [1].

Pour des cristaux de même espèce mais de 100 à 300 μ d'épaisseur, l'aspect encore différent de la courbe de photoeffet interne peut cependant être considéré comme intermédiaire. La figure 1, courbe $E \perp c$, montre que pour une irradiation polarisée perpendiculairement à l'axe sennaire du cristal, l'intensité du photocourant diminue rapidement au-delà du maximum, situé à nouveau vers 4 900 Å. Mais l'accident de la courbe vers 4 870 Å est devenu un minimum, suivi d'un nouveau maximum à 4 865 Å. Au contraire, pour une irradiation polarisée dans l'orientation $E /\!/ c$, la courbe obtenue (*fig.* 1) est déplacée vers les courtes longueurs d'onde, tandis que subsiste le maximum situé à 4 870 Å. On remarque donc que, soit la rotation du plan de polarisation, soit l'augmentation de l'épaisseur du cristal, qui sont deux moyens permettant de faire varier l'absorption lumineuse dans ce domaine spectral, produisent des effets analogues sur l'aspect de la courbe de sensibilité spectrale de photoconductivité.

Pour comparaison, nous avons également étudié deux autres sortes d'échantillons de sulfure de cadmium pur. Il s'agissait encore de mono-

cristaux de forte résistivité dans l'obscurité mais de grande photosensibilité. Les uns avaient été préparés par le procédé de synthèse en phase gazeuse, les autres suivant la méthode de l'un d'entre nous ([2]) par sublimation avec faible gradient de température.

La sensibilité spectrale de photoconductivité à 77° K de ces deux sortes d'échantillons est représentée respectivement par la figure 2 pour les premiers et par la figure 3 pour un petit cristal détaché par clivage d'un gros monocristal de la seconde sorte. En dépit d'aspects généraux encore

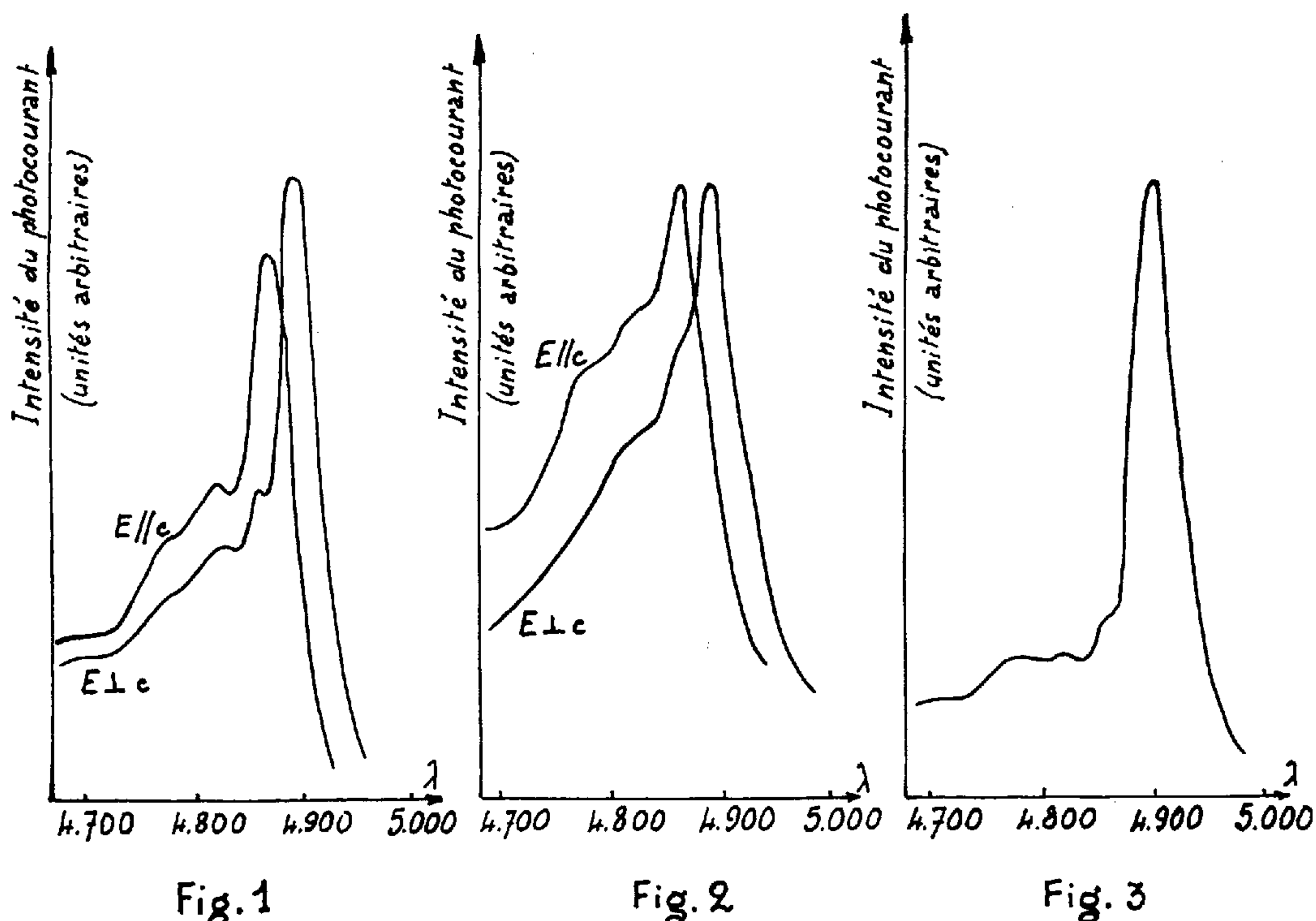


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

différents, on retrouve (*fig.* 3) l'influence de l'orientation du plan de polarisation de la lumière excitatrice, déjà signalée depuis 1956 par deux d'entre nous ([3]). On constate en outre (*fig.* 2 et 3) que les accidents de ces courbes (maximums ou inflexions) de longueur d'onde supérieure à celle de la limite d'absorption, se situent encore à 4 900 et 4 870 Å, positions spectrales déjà repérées pour les cristaux de la première espèce [([1]) et *fig.* 1]. On peut cependant noter que la structure des courbes de photocourant est plus floue dans les derniers cristaux (*fig.* 2 et 3) que dans les premiers échantillons ([1]) dans lesquels on sait que la concentration des défauts de réseau est beaucoup moins grande ([4]).

En conclusion, il convient de remarquer que cette étude de la photoconductivité de cristaux de sulfure de cadmium pur obtenus par différentes méthodes met en évidence l'existence de certains niveaux d'énergie qui

se retrouvent dans tous les échantillons et qui se manifestent donc comme propriété générale et fondamentale du réseau cristallin, comme ce doit être le cas pour un phénomène où interviennent des excitons.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) E. GRILLOT, E. F. GROSS, M. BANCIE-GRILLOT et B. V. NOVIKOV, *Comptes rendus*, **262**, 1961, p. 864.

(2) E. GRILLOT, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 779.

(3) E. F. GROSS, A. A. KAPLIANSKI et B. V. NOVIKOV, *J. tekh. Fiz. U. R. S. S.*, **26**, 1956, p. 913; E. F. GROSS et B. V. NOVIKOV, *J. tekh. Fiz. U. R. S. S.*, **28**, 1958, p. 782 et *J. tverd. telo U. R. S. S.*, **1**, 1959, p. 1882.

(4) E. GRILLOT et M. BANCIE-GRILLOT, *Festkörperphysik und Physik der Leuchtstoff*, Akad. Verlag Berlin, 1959, p. 226 et *Izv. Akad. Naouk S. S. S. R.*, ser. fiz., **22**, 1958, p. 1356.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Paris et Faculté de Physique de l'Université de Léningrad.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Recherche d'une double émission γ dans la transition monopolaire* 1,75 MeV *du* ^{90}Zr. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Gilbert Sutter, Raymond Armbruster, Pierre Chevallier, Pierre Mennrath, Fernand Scheibling** et **Jean Yoccoz**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les transitions électromagnétiques dans les noyaux se font en général par émission d'un seul rayonnement γ. La théorie électromagnétique au deuxième ordre prévoit un processus d'émission simultanée de deux rayonnements γ, ceux-ci se partagent l'énergie de la transition. Une telle émission double est favorisée lorsque les autres processus en compétition sont interdits. Tel serait le cas pour une transition $0^+ - 0^-$. Mais jusqu'à présent aucune transition de ce genre n'est connue. Une transition $0^+ - 0^+$ est également interdite aux rayons γ directs, mais la conversion interne et l'émission de paires d'électrons, lorsque l'énergie de la transition est suffisante sont possibles. Une recherche expérimentale aurait donc le plus de chance d'aboutir pour une telle transition.

Le cas de la transition monopolaire de 1,75 MeV du ^{90}Zr a été jugé théoriquement favorable par certains auteurs (1), (2). En effet, J. Eichler et G. Jacob (3) calculent sous certaines hypothèses la probabilité d'émission de double γ : $T(E_1 E_1)$ par rapport à celle de la conversion interne : $T_k(E_0)$. Ces auteurs donnent

$$\frac{T(E_1 E_1)}{T_k(E_0)} = 6.10^{-2} \quad \text{donc} \quad \frac{T(E_1 E_1)}{T_k + T_\pi} = 4{,}5.10^{-2} \quad \text{avec} \quad T_\pi = \frac{1}{3} T_k(E_0) \quad (4).$$

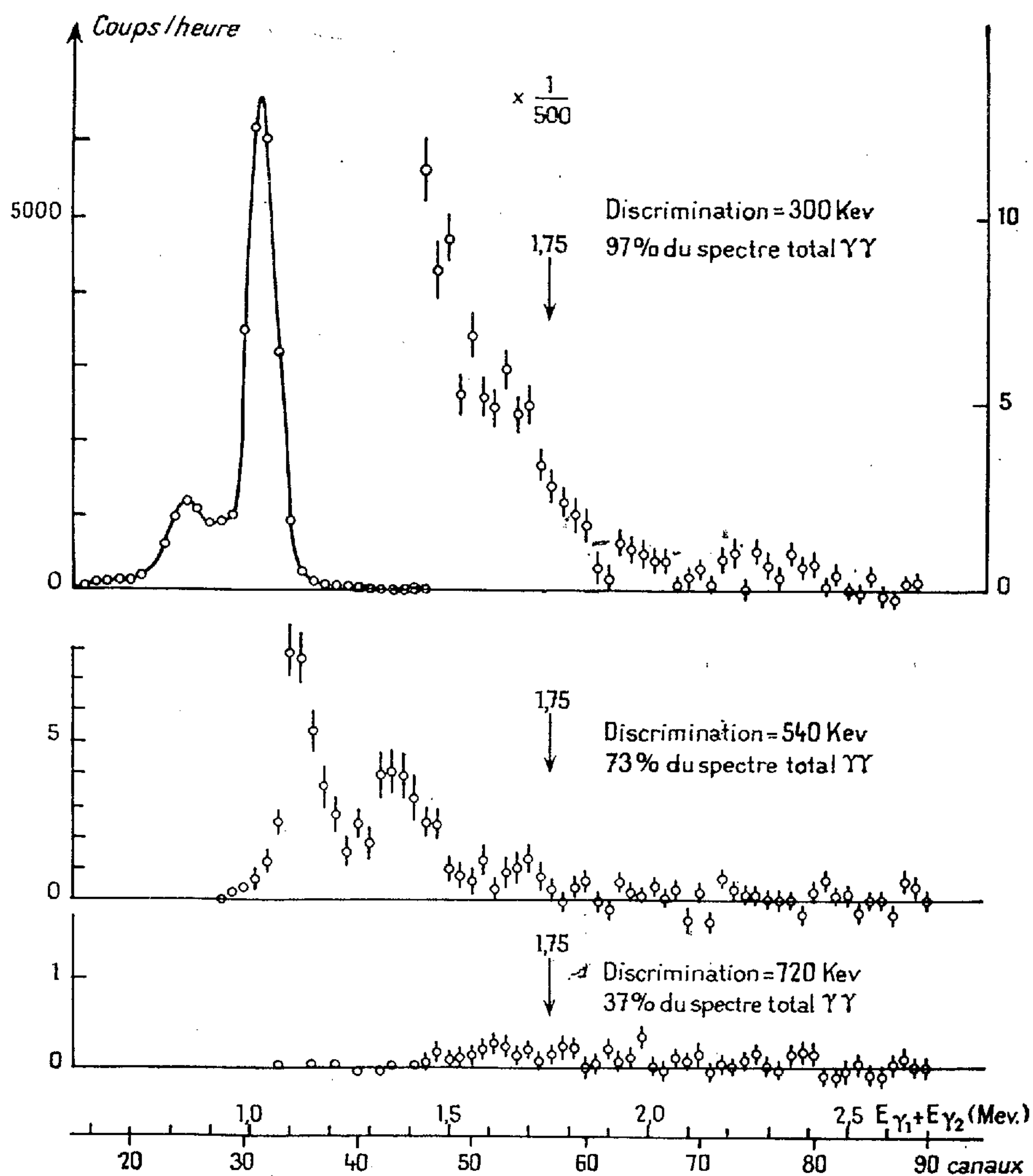
Nous avons tenté de mettre en évidence expérimentalement cette double désexcitation γ.

Le niveau monopolaire a été alimenté par une source de ^{90}Sr (200 μC, période 28 ans, source fournie par le C. E. A.) qui donne du ^{90}Zr par l'intermédiaire du ^{90}Y (période 64 h). Il faut noter que le niveau monopolaire n'est alimenté par le ^{90}Y que dans la proportion de 2.10^{-4} (5), pratiquement toute la radioactivité du ^{90}Y conduisant au niveau fondamental du ^{90}Zr. Ce fait rend cette étude expérimentale très difficile.

Afin de réduire la proportion de « bremstrahlung » la source a été placée dans une capsule de matière plastique, laquelle se trouvait entre deux cristaux de NaI 4″ × 4″ (Harshaw, Integral line), faisant entre eux un angle de 180°. Un blindage de plomb évidé coniquement, diminuait les diffusions entre les deux cristaux. Un autre blindage de plomb entourait, en outre, l'ensemble des compteurs pour réduire au maximum le bruit de fond en absence de source. Le circuit électronique comprenait un étage de sommation commandé par un circuit de coïncidence, lent-rapide ($2\tau = 3.10^{-8}$ s).

Ainsi le processus recherché devait donner un pic de 1,75 MeV.

Une première mesure a été effectuée avec une discrimination de 300 keV et a mis en évidence un pic de 1,02 MeV, correspondant à l'annihilation des positrons provenant des paires monopolaires. Ceci permet de mesurer T $(\gamma\gamma)/T_{\pi}$.



Spectres de sommation $\gamma - \gamma$.
Les pourcentages des spectres d'énergie correspondant aux différentes discriminations ont été calculés pour un spectre d'énergie en $E_{\gamma}^{3} E_{\gamma'}^{3}$.

Après soustraction des coïncidences fortuites et du bruit de fond le spectre de sommation laisse apparaître un fond dû à des impuretés de la source (de l'ordre de quelques 10^{-7} de l'intensité de la source). Pour diminuer ce fond, nous avons fait deux autres mesures à des discriminations de 540 et 720 keV.

Le pic recherché n'apparaît jamais dans les spectres obtenus, nous avons donc calculé une limite supérieure en tenant compte des résolutions

(10 % pour 1,02 MeV), des efficacités et des sections efficaces photo-électriques. Cette limite dépend, d'autre part, de la forme du spectre d'énergie et de la corrélation angulaire des deux γ. En utilisant la théorie de J. Eichler et G. Jacob on trouve une limite très inférieure à la valeur prévue : $4,5.10^{-2}$. En effet, si l'on tient compte du spectre d'énergie en $E_\gamma E'_\gamma$ (où $E_\gamma + E'_\gamma = E_0$: énergie de la transition) et de la corrélation de deux rayonnements $E_1 : 1 + \cos^2\theta$ on trouve une limite supérieure de $7,3.10^{-4}$.

Par contre, si l'on adopte le modèle en couche étudié pour ^{90}Zr par B. F. Bayman, A. S. Reiner, A. K. Sheline [6] et I. Talmi, I. Unna [7], l'élément de matrice réduit pour la désintégration paires-électrons de conversion a une valeur intermédiaire entre la valeur expérimentale de M. Deutsch [4] et celle de R. M. Kloepper, R. B. Day et D. A. Lind [8]. Dans les mêmes hypothèses les durées de vie sont de 2,2 et $3,3.10^{-3}$ s pour les transitions $2E_1$ et $2M_1$ respectivement, la première étant du reste très sensible au choix des fonctions d'onde radiale (ici puits harmonique) et, par conséquent, relativement incertaine. Les interférences entre les deux émissions n'affectent pas la durée de vie totale mais la corrélation angulaire entre les deux γ qui devient du type $1 + 1,6 \cos\theta + \cos^2\theta$ au lieu de $1 + \cos^2\theta$. D'autre part, le spectre d'énergie est en $E_\gamma^3 E'^3_\gamma$. Ce modèle donne, pour $T(\gamma\gamma)/(T_\pi + T_k)$ une limite $r = 1,6.10^{-3}$.

Dans cette hypothèse, les résultats expérimentaux donnent $r = 1,4.10^{-3}$.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) J. ALVAGER et H. RYDE, *Arkiv för Fysik*, 17, 1960, p. 535.
(2) W. BEUSCH, *Helv. Phys. Acta*, 33, 1960, p. 363.
(3) J. EICHLER et G. JACOB, *Z. Physik*, 157, 1959, p. 286.
(4) M. DEUTSCH, *Nuclear Physics*, 3, 1957, p. 83.
(5) T. YUASA, J. LABBERIGUE-FROLOW et L. FEUVRAIS, *J. Phys. Rad.*, 17, 1955, p. 4.
(6) B. F. BAYMAN, A. S. REINER et R. K. SHELINE, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 1627.
(7) I. TALMI et I. UNNA, *Nucl. Phys.*, 19, 1960, p. 225.
(8) R. M. KLOEPPER, R. B. DAY et D. A. LIND, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 240.

RADIOACTIVITÉ. — *Dosage de l'uranium et du thorium dans les minerais radioactifs par spectrométrie* γ. Note de MM. **Louis Avan** et **Paul Keller**, présentée par M. Francis Perrin.

La méthode expérimentale de dosage en uranium et thorium d'échantillons radioactifs est basée sur la seule analyse du spectre γ; elle est applicable quel que soit le degré de déséquilibre et n'exige qu'un appareillage simple (deux sélecteurs à un canal et un discriminateur d'amplitude). La mise en œuvre de la méthode — y compris l'élimination de l'influence du rayonnement β, l'étude de l'effet d'autoabsorption du rayonnement γ et de la dérive de l'appareillage — est simple et rapide et se prête à de grandes séries de mesures. Une seconde Note précisera les résultats obtenus sur ordinateur électronique.

Le détecteur utilisé dans cette étude comporte un scintillateur de NaI (Tl) sous forme de cristal puits (Harshaw) couplé à un photomultiplicateur 51 AVP. Les caractéristiques spectrométriques de cet ensemble correspondent, pour le rayonnement γ de 661 keV du ^{137}Cs à un rapport « pic-vallée » de 34 et à un pouvoir de résolution de 8,5 %.

La figure 1 représente les spectres des familles de l'uranium et du thorium en équilibre radioactif, obtenus à l'aide de ce dispositif. Les figures 2 et 3 mettent en évidence l'influence sur nos spectres du déséquilibre radioactif.

En 1954, Mme Joliot-Curie a déterminé à partir de l'analyse du rayonnement γ la proportion de MTh 1, de Ra et de RTh dans une ampoule de mésothorium commercial ([2]).

Hurley a plus récemment proposé la détermination d'uranium et de thorium en équilibre radioactif en considérant les γ émis par ThC″ et Ra ([3]).

La méthode de P. Keller, applicable quel que soit le degré de déséquilibre, utilisait les pics correspondant à

UX_1, Io et RTh	0,09 MeV	
Ra	0,19 »	
ThB	0,24 »	([1])

Notre méthode s'inspire de ([1]), compte tenu des compléments apportés à l'appareillage qui comporte notamment deux sélecteurs à un canal et un discriminateur d'amplitude. Nous avons pu ainsi utiliser, pour tout échantillon i, huit données du spectre : A^i, ..., H^i, en deux séries indépendantes de mesures, suivant le tableau I.

Les échantillons à mesurer étaient broyés finement et placés en couche homogène dans des tubes calibrés en épaisseur pour éviter des fluctuations d'absorption dans le verre. Nous éliminons le rayonnement β en interposant entre la source ainsi constituée et le cristal un écran d'épaisseur totale 1,12 g/cm², suffisante pour assurer l'absorption des électrons les plus énergiques. Les formules destinées à la correction d'autoabsorption sont d'utilisation trop délicate ([1]). Nous avons préféré un procédé permettant de définir par extrapolation le taux de comptage correspondant

à une masse très petite et donc à une autoabsorption nulle. Pour chaque échantillon, nous préparons six ou sept sources de masses différentes inférieures à 400 mg.

TABLEAU I.

Taux de comptage.		Seuil (MeV).	Largeur de bande (MeV).	Émetteurs principaux.
		Première série de mesures.		
A.	Sélecteur 1	0,18	0,18	ThB-ThC″ vallée U (Ra, RaB)
B.	Discriminateur	1,93	–	Activité Th supérieure à celle de U
C.	Nombre de coups total	–	–	–
D.	Sélecteur 2	0,04	0,07	Th-RTh, U-UX_1-Io
		Deuxième série de mesures.		
E.	Sélecteur 1	0,57	0,07	ThC″, RaC
F.	Discriminateur	1,30	–	–
G.	Sélecteur 2	0,80	0,09	ThC-ThC″ vallée U (UX_1)
H.	Nombre de coups total	–	–	–

Le spectromètre fournit ainsi directement, pour une source donnée j de l'échantillon i, les valeurs A^i_j, ..., H^i_j.

L'expérience nous a montré que pour la limite supérieure indiquée plus haut, la fonction $f(P) = I/P$ est représentée par une droite, I étant le taux de comptage relatif à la masse P, pour un sélecteur ou un discriminateur d'amplitude placé dans une bande déterminée d'énergie.

Pour chaque échantillon i ($i = 1, \ldots, 48$), l'ordinateur électronique effectue une analyse de régression linéaire pour les séries de mesures A^i_j, B^i_j, ..., H^i_j de manière à déterminer les différentes courbes :

$$A^i = f(P^i), \qquad B^i = g(P^i), \qquad \ldots.$$

Ces courbes sont rectilignes avec une bonne précision. Cette précision peut être caractérisée par le rapport l de la variance de la distribution résiduelle et de l'ordonnée du point $P = 0$ de la droite.

Dans les cas d'équilibre radioactif l est de l'ordre de 1 à 2 % pour les mesures les moins précises. Il atteint 2 à 3 % dans les cas de non-équilibre.

L'ordinateur détermine ensuite les valeurs A^i_0, ..., H^i_0 relatives aux points P^i_0 de ces droites, et qui correspondent à une autoabsorption nulle.

Pour corriger l'influence des dérives de l'appareillage dans le temps, nous avons utilisé un étalon — par exemple la source de plus grande masse — pour chaque échantillon i. Pour toute valeur du spectre, nous avons introduit un coefficient de correction $K^i_{A, \ldots, H}$.

$K^i_{A, \ldots, H}$ est le rapport du taux de comptage I_2 de l'étalon pendant la mesure de contrôle (mesure dite simultanée) à celui de I_1 mesuré au

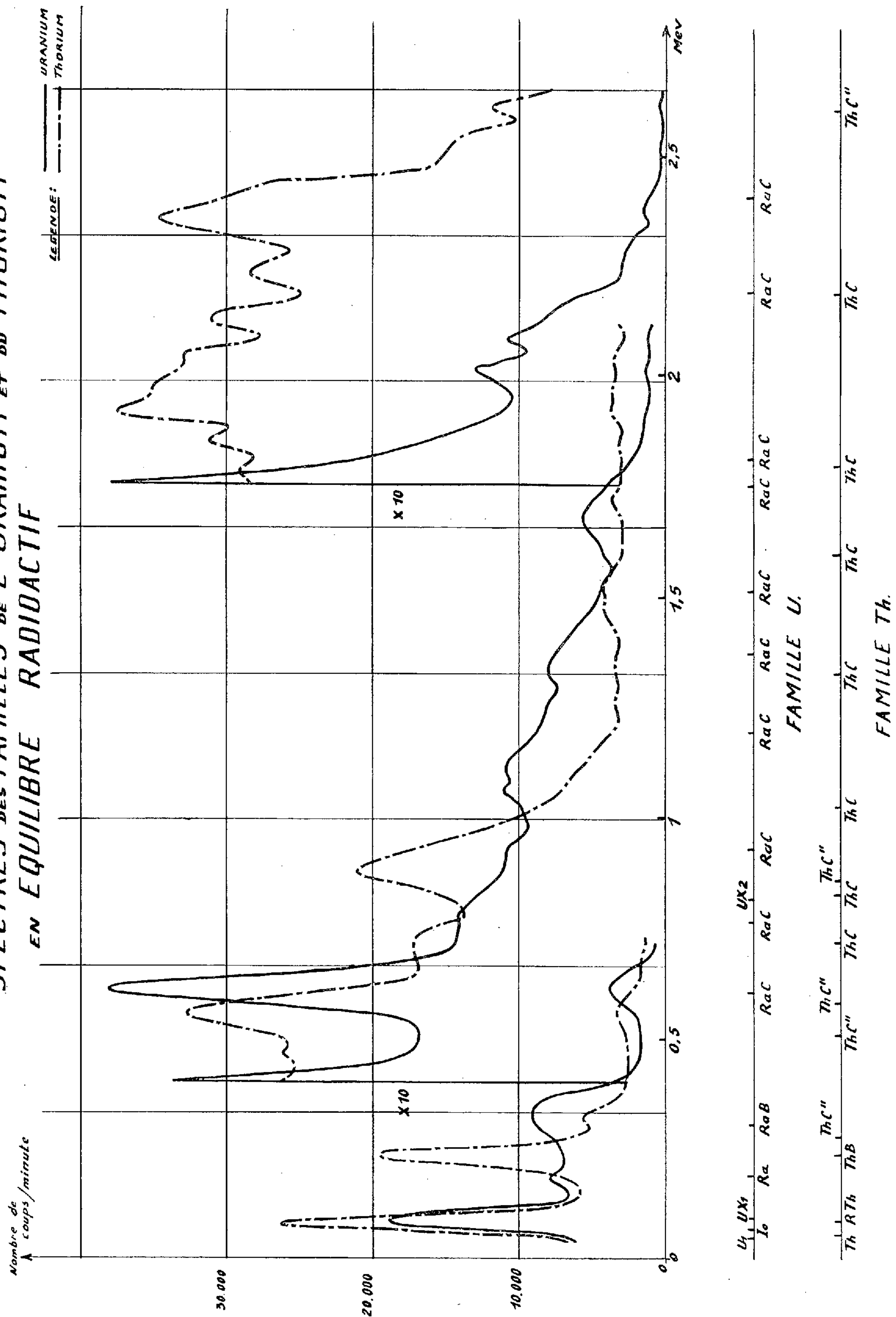

SPECTRES DES FAMILLES DE L'URANIUM ET DU THORIUM
EN EQUILIBRE RADIOACTIF
LEGENDE: URANIUM THORIUM
Nombre de coups/minute
30.000
20.000
10.000
0
0,5
1
1,5
2
2,5
MeV
x 10
x 10
FAMILLE U.
FAMILLE Th.

Fig. 1.

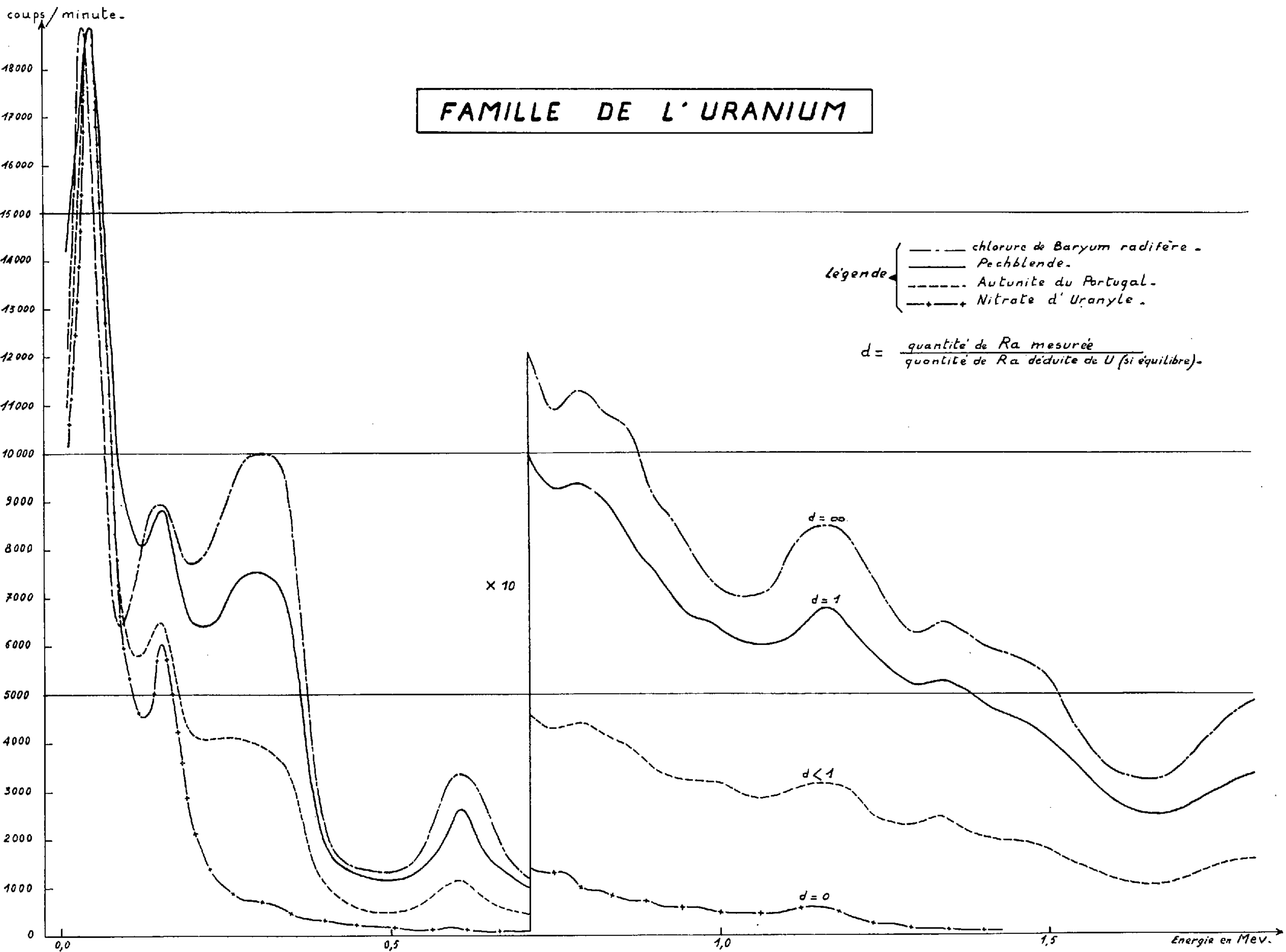

FAMILLE DE L'URANIUM
coups/minute.
18000
17000
16000
15000
14000
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0,0
0,5
1,0
1,5
Energie en Mev.
× 10
Légende
chlorure de Baryum radifère.
Pechblende.
Autunite du Portugal.
Nitrate d'Uranyle.
d = quantité de Ra mesurée / quantité de Ra déduite de U (si équilibre).
d = ∞
d = 1
d < 1
d = 0

Fig. 2.

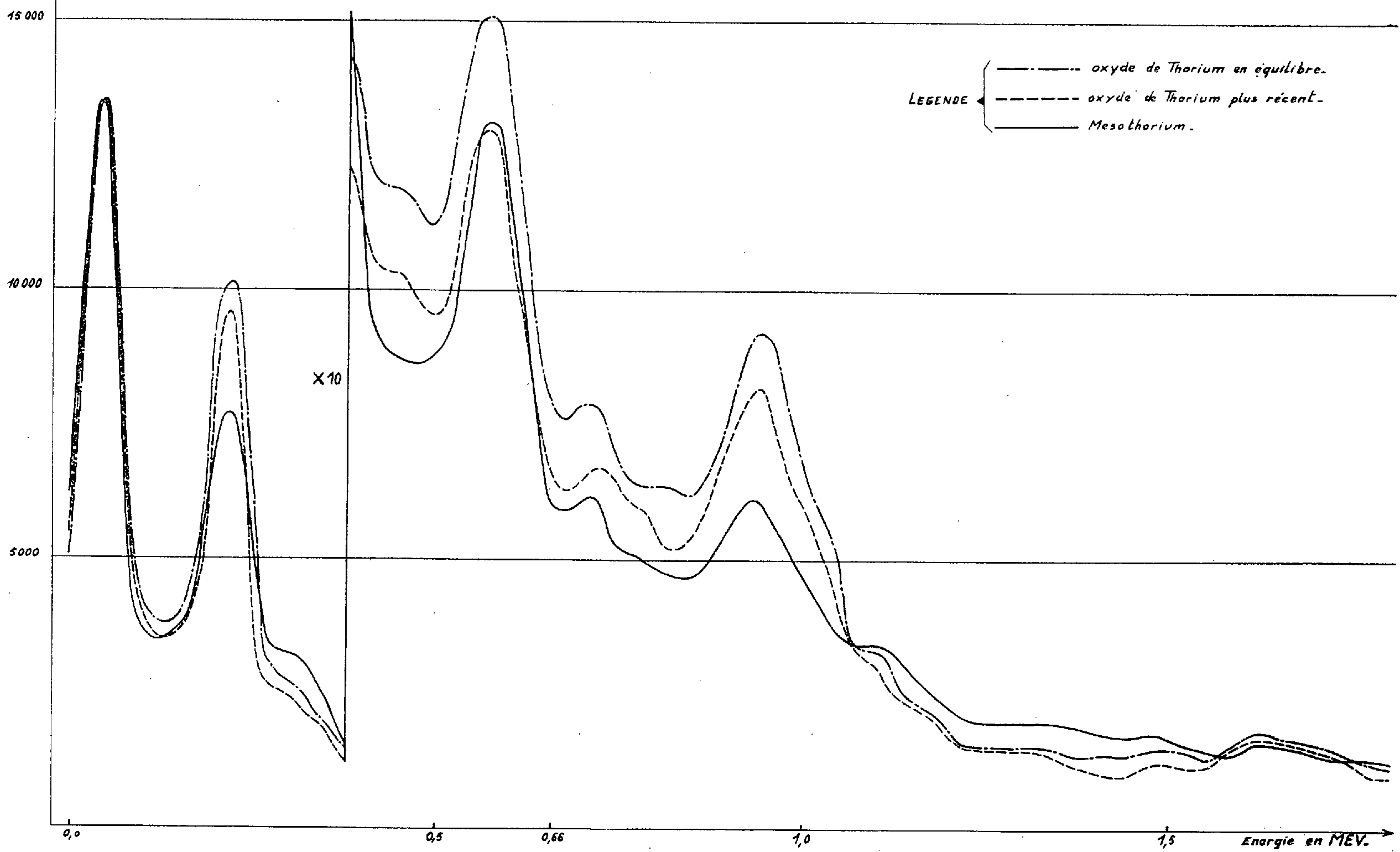

FAMILLE DU THORIUM
Nombre de coups par minute.
15 000
10 000
5000
X 10
LEGENDE
oxyde de Thorium en équilibre.
oxyde de Thorium plus récent.
Mesothorium.
0,0
0,5
0,66
1,0
1,5
Energie en MEV.

Fig. 3.

**

TABLEAU II.

N° d'ordre
/

TABLEAU - TYPE DES MESURES

	MASSES	P^i_1	P^i_2	P^i_3	P^i_4	P^i_5	P^i_6	P^i_7	coefficient de correction
Valeurs de I/p pour les différentes bandes		A^i_1	A^i_2	A^i_3	A^i_4	A^i_5	A^i_6	A^i_7	K^i_A
		B^i_1	B^i_2	B^i_3	B^i_4	B^i_5	B^i_6	B^i_7	K^i_B
		C^i_1	C^i_2	C^i_3	C^i_4	C^i_5	C^i_6	C^i_7	K^i_C
		D^i_1	D^i_2	D^i_3	D^i_4	D^i_5	D^i_6	D^i_7	K^i_D
		E^i_1	E^i_2	E^i_3	E^i_4	E^i_5	E^i_6	E^i_7	K^i_E
		F^i_1	F^i_2	F^i_3	F^i_4	F^i_5	F^i_6	F^i_7	K^i_F
		G^i_1	G^i_2	G^i_3	G^i_4	G^i_5	G^i_6	G^i_7	K^i_G
		H^i_1	H^i_2	H^i_3	H^i_4	H^i_5	H^i_6	H^i_7	K^i_H

Pourcentages en Uranium U_i =
" en Thorium Th_i =
" en Radium Ra_i =
coefficient de déséquilibre d_i =

UNITES : masses en milligrammes
I/p en nombre de coups / 4 minutes / milligramme

TABLEAU II. — *Exemples.*

01

CAS DE L'EQUILIBRE RADIOACTIF

084,2	134,0	209,0	278,6	350,3	429,5		
0288,4	0285,8	0269,3	0253,4	0237,5	0220,9		1,226
004,01	004,03	004,22	004,02	004,13	004,13		0,995
1512,0	1492,0	1442,0	1410,0	1355,0	1317,0		0,994
0482,9	0451,0	0446,7	0433,6	0402,3	0397,6		0,978
015,24	014,93	015,00	015,46	015,64	015,79		1,334
070,82	070,61	070,19	069,61	068,47	068,56		0,988
028,88	028,50	028,68	028,87	028,59	028,51		0,771
1512,0	1492,0	1442,0	1410,0	1355,0	1317,0		0,941

$U_{01} = 78{,}0$ $Th_{01} = 00{,}0$

12

068,2	108,4	160,6	239,4	278,1	339,1	458,3	
0299,0	0286,0	0279,0	0259,0	0250,0	0232,0	0216,0	1,207
006,85	006,60	006,72	006,60	006,79	006,38	006,43	1,654
1200,0	1180,0	1170,0	1140,0	1110,0	1080,0	1030,0	1,043
0380,0	0371,0	0363,0	0349,0	0334,0	0320,0	0308,0	0,991
017,05	017,90	018,10	017,90	018,10	017,90	016,90	1,022
062,00	060,90	061,00	059,80	059,30	058,40	058,30	0,992
021,40	021,40	021,60	021,20	021,40	021,00	021,06	1,085
1140,0	1138,0	1119,0	1086,0	1073,0	1049,0	1010,0	0,996

$U_{12} = 42{,}5$ $Th_{12} = 41{,}3$

Tableau II. — *Exemples.*

CAS DU NON EQUILIBRE

35

051,1	105,9	166,4	227,2	272,5	323,4	408,5	
0167,1	0165,6	0158,7	0156,2	0148,9	0146,6	0138,3	1,209
002,78	002,70	002,48	002,57	002,44	002,68	002,68	0,764
0866,0	0875,0	0870,0	0864,0	0837,0	0832,0	0807,0	0,981
0315,2	0310,3	0303,9	0293,2	0285,4	0281,8	0271,5	0,952
012,04	012,63	012,27	012,62	012,75	012,86	012,70	0,881
035,15	034,99	035,52	035,34	033,41	034,80	034,41	1,069
010,25	010,28	011,11	010,87	010,80	010,71	010,91	1,076
0737,0	0754,2	0751,9	0741,9	0721,5	0725,2	0716,3	1,018

$U_{35} = 63,5$ $Th_{35} = 00,0$

43

091,2	122,2	162,5	237,8	292,3	327,8	425,9	
0107,9	0112,3	0108,7	0101,1	0106,4	0098,0	0103,0	1,067
001,90	001,82	001,96	001,85	001,64	001,54	001,75	0,914
0547,8	0563,0	0533,8	0513,9	0523,1	0479,6	0506,8	1,047
0173,8	0170,1	0161,0	0152,8	0154,1	0145,8	0147,8	1,024
009,52	010,11	009,47	009,00	009,71	008,54	009,38	0,935
029,01	027,99	027,50	026,09	026,87	024,08	026,17	1,094
008,76	008,13	007,74	007,83	008,40	007,07	008,07	1,110
0558,8	0557,0	0538,3	0516,2	0544,7	0487,7	0517,0	1,038

$U_{43} = 36,7$ $Ra_{43} = 07,4 . 10^{-6}$

$Th_{43} = 00,0$ $d_{43} = 0,60$

cours de l'étude de l'échantillon. Les valeurs retenues en définitive comme résultats de l'analyse expérimentale sont de la forme

$$A'^{i}_{0} = A^{i}_{0} K^{i}_{A}, \quad \ldots, \quad H'^{i}_{0} = H^{i}_{0} K^{i}_{H}.$$

Le tableau II résume l'ensemble des données expérimentales relatives à un échantillon.

Nous avons utilisé les échantillons de concentration connue en uranium et thorium dont dispose le Laboratoire et choisi *a priori*, comme échantillon en équilibre radioactif pour l'uranium, de la pechblende du Katanga et, pour le thorium, un oxyde de thorium âgé de plus de 30 ans.

Les mesures ont été effectuées sur 250 sources formées à partir de 48 échantillons dont les concentrations en uranium et thorium sont connues par d'autres méthodes (5).

(1) P. KELLER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 762; *Thèse*, Strasbourg, 1958, n° 161, série E.

(2) I. JOLIOT-CURIE, *J. Phys. Rad.*, 1, 1954, p. 1.

(3) P. HURLEY, *Bull. Géol. Soc. Amer.*, 65 (2), 1954, p. 1971.

(4) *Bibliothèque I. B. M.*, 704, Note PF. CR 3.

(5) M. C. BOSC, *Diplôme d'Études supérieures de Physique*, Clermont, 1960; R. MAYET, *Ibid.;* G. ROCHE, *ibid.*

(Laboratoire de Physique nucléaire, Faculté des Sciences de Clermont.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Méthode de détermination expérimentale des sections efficaces de diffusion simple en fonction du nombre atomique Z dans les émulsions nucléaires.* Note de Mme **Madeleine Avan**, MM. **Jean Faïn**, **Lionel Hugon** et **Pierre-Yves Bertin**, présentée par M. Francis Perrin.

Fixation des conditions d'utilisation de cibles incorporées aux émulsions nucléaires et des limites imposées aux mesures angulaires. Les mesures de diffusion simple sont significatives, quel que soit le métal, pour des angles supérieurs à 10'.

L'incorporation aux émulsions nucléaires de « cibles » variées sous forme de fils ou de grains métalliques de faible diamètre a pour but de vérifier les lois d'évolution des processus électromagnétiques et nucléaires engendrés par les particules élémentaires, en fonction de la nature des noyaux atomiques choisis *a priori*.

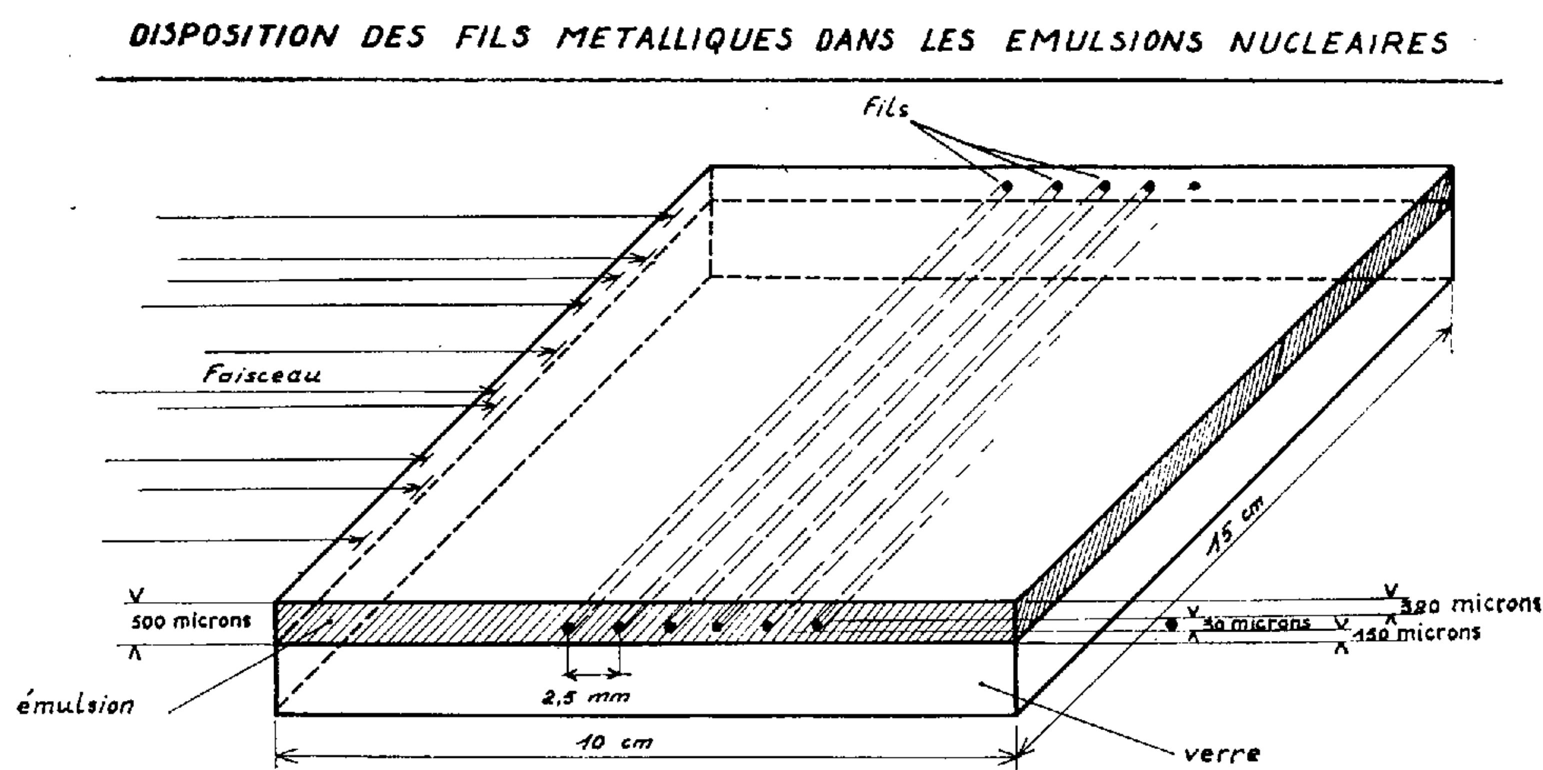


Fig. 1.

Pour des raisons d'efficacité et pour la facilité de l'exploration microscopique, il est préférable d'utiliser dans toute la mesure du possible la technique des fils, de préférence à celle des poudres. Les fils dont le diamètre varie de 25 à 40 μ suivant la ductilité du métal sont tendus à 150 μ de la plaque de verre, avant que l'émulsion Ilford G 5 livrée sous forme de gel et portée à 55° C ne soit coulée à travers une mousseline très fine qui empêche la formation de bulles. Les émulsions ainsi chargées sèchent en 40 h environ et sont ensuite exposées aux faisceaux de particules (protons, mésons π et mésons μ du synchrotron à protons du C. E. R. N., mésons μ de la composante pénétrante du rayonnement cosmique sous terre) suivant le schéma ci-dessus (*fig.* 1).

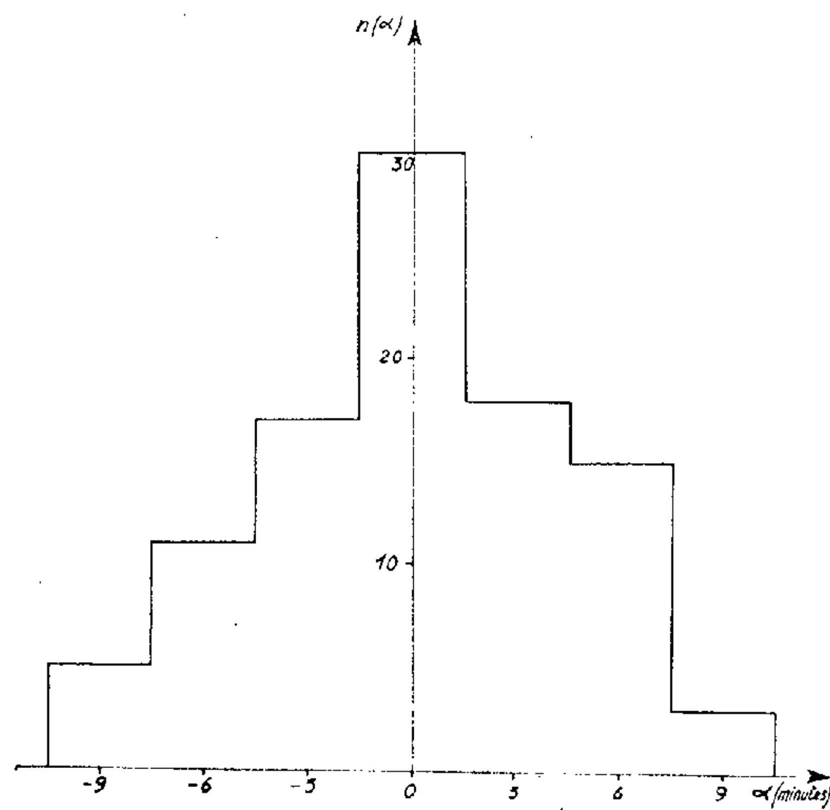


Fig. 2.

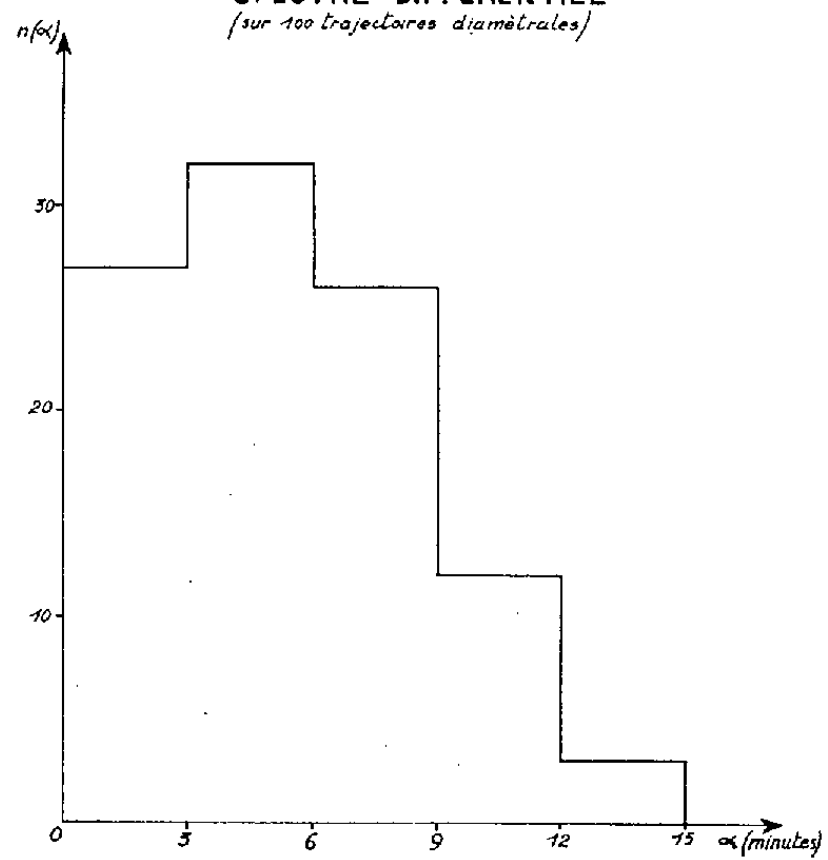


Fig. 3.

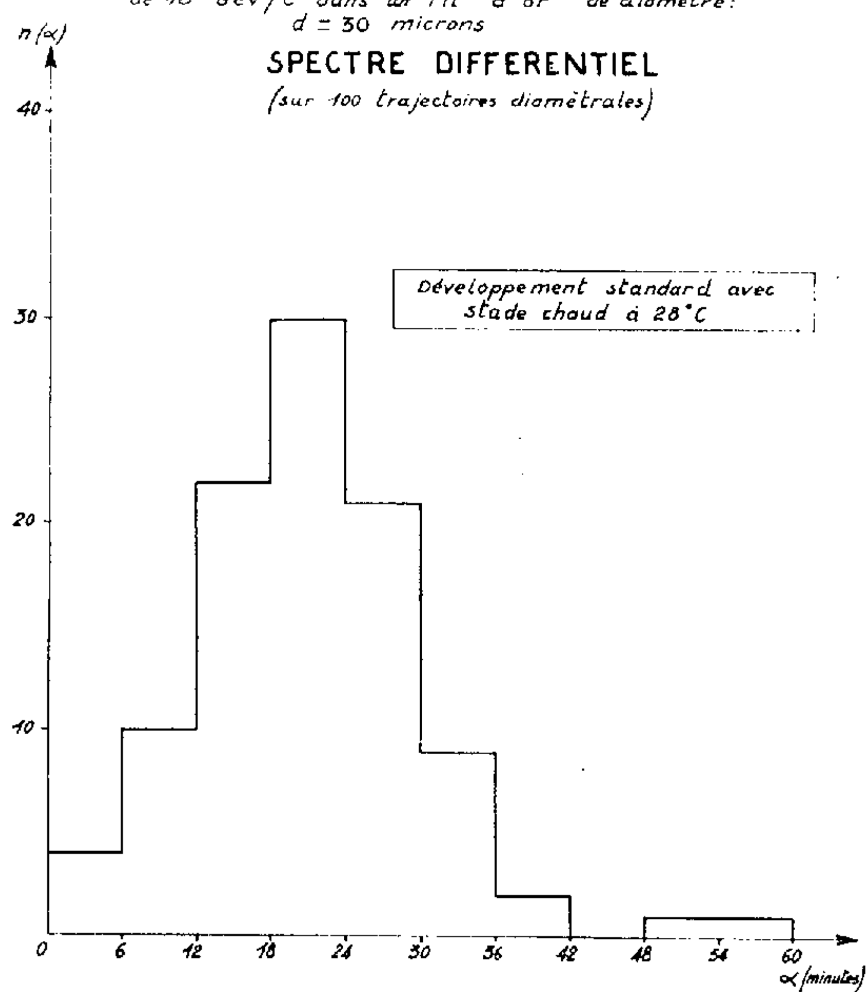


Fig. 4.

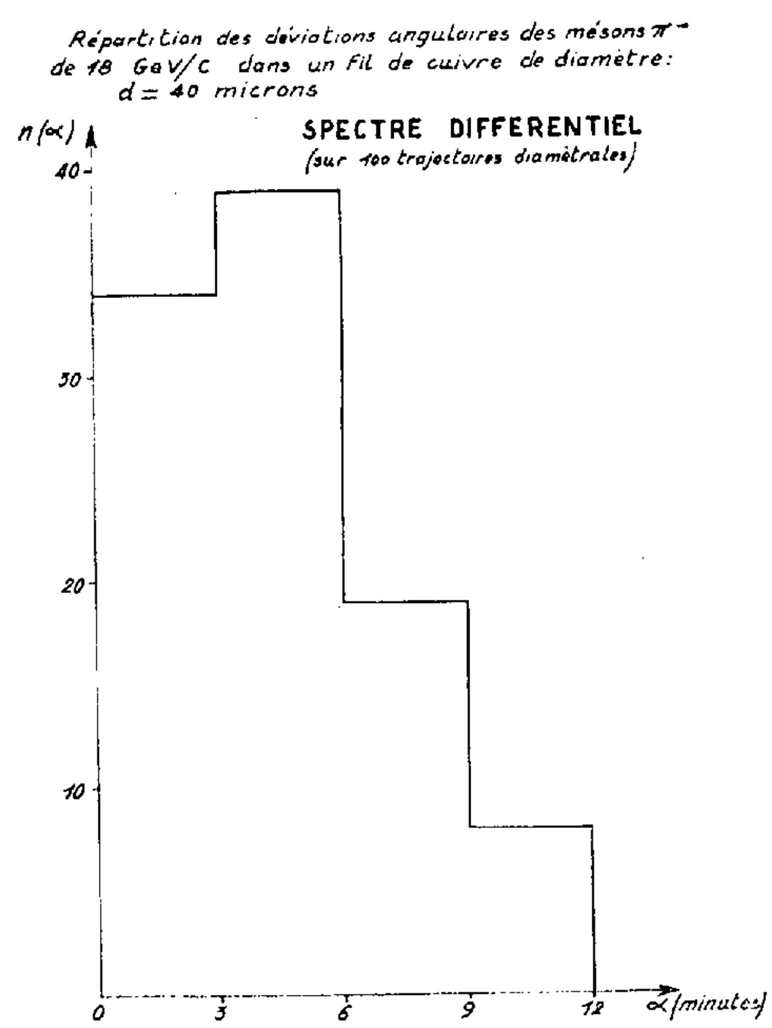


Fig. 5.

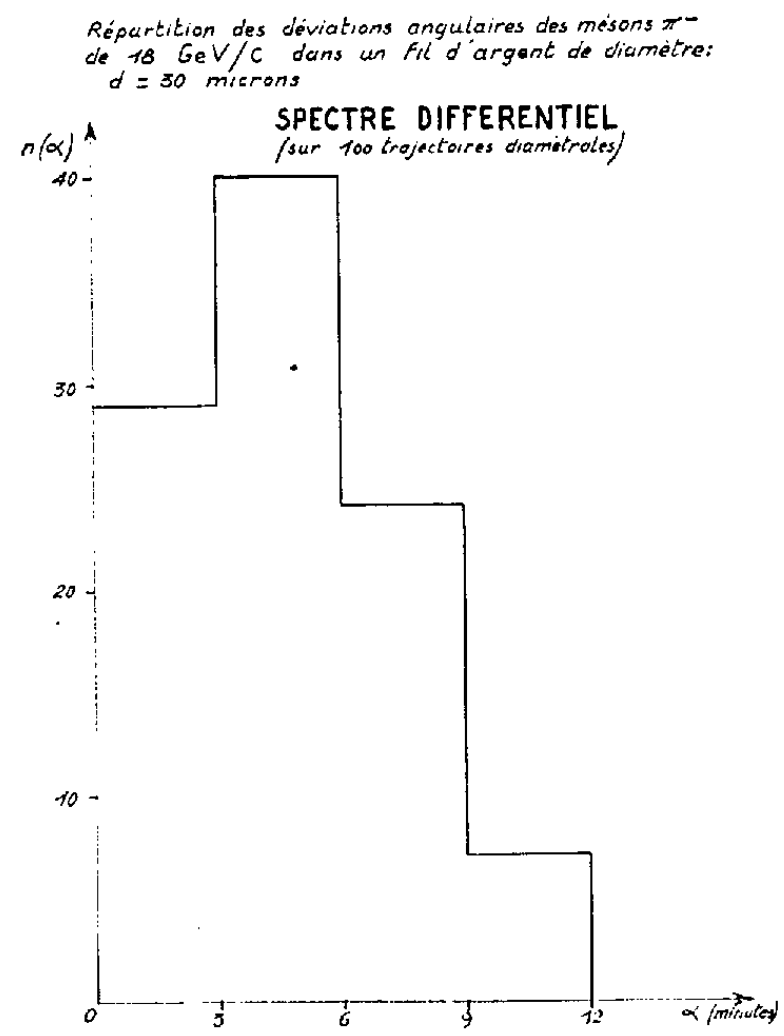


Fig. 6.

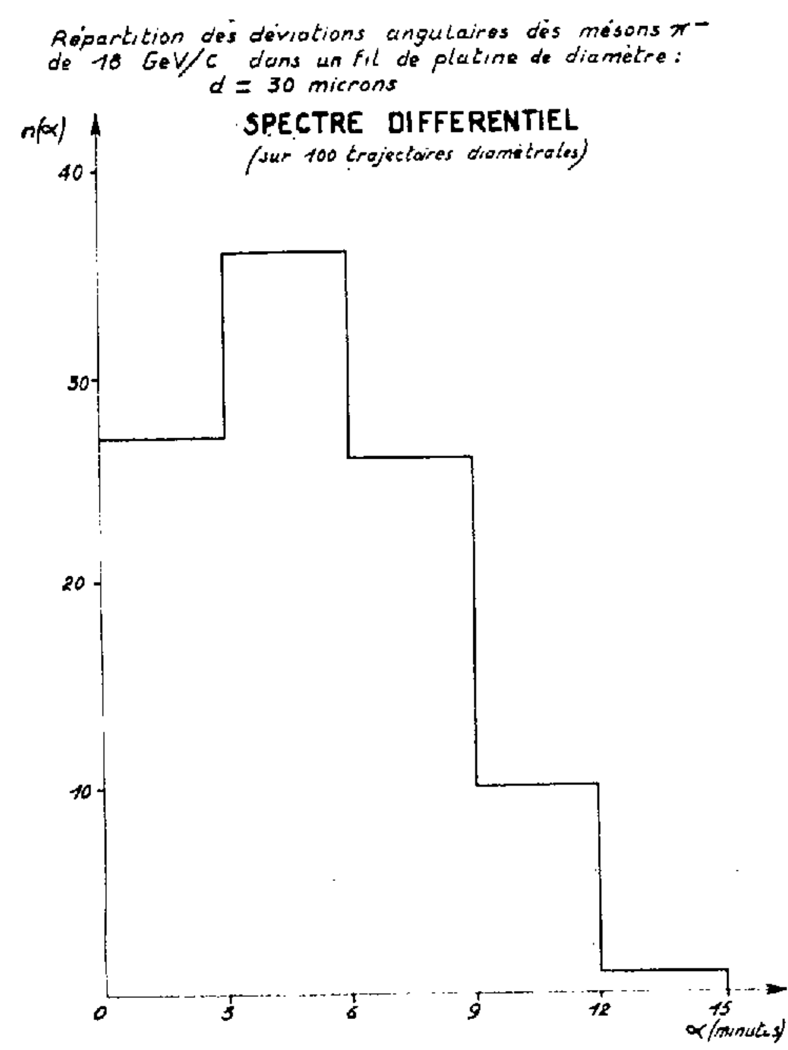


Fig. 7.

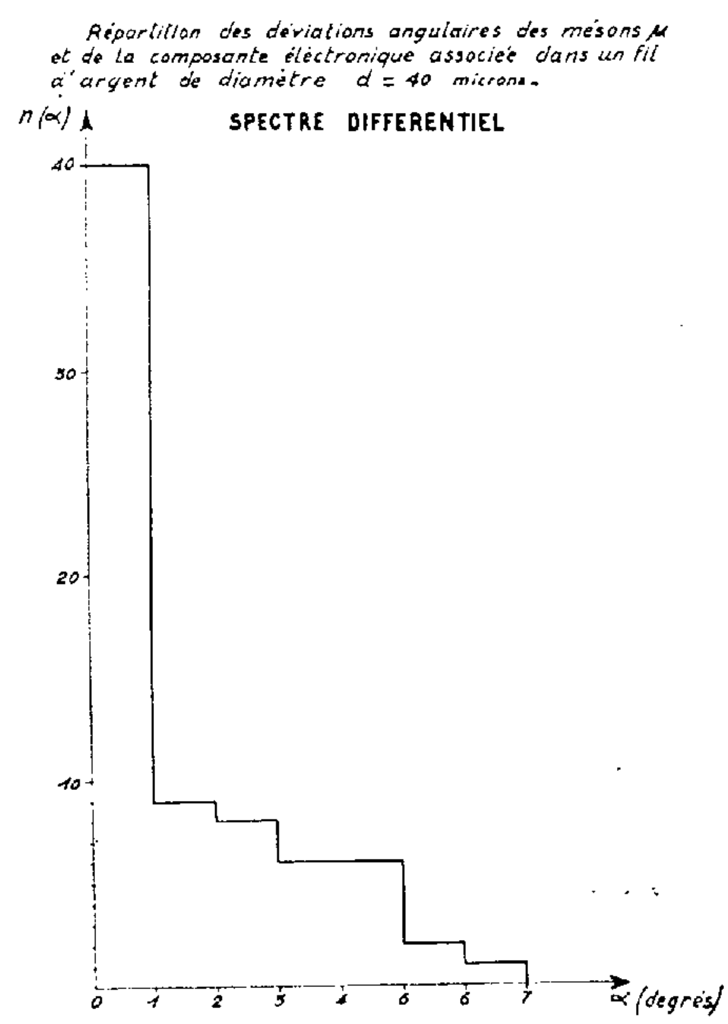


Fig. 8.

La réalisation pratique et l'exploitation de ce dispositif exigent l'élimination d'un certain nombre de difficultés [1] :

1° Actions pseudo-photographiques de certains métaux : ces actions se traduisent par une forte réduction de l'ionisation apparente des trajectoires au voisinage immédiat des fils d'or par exemple et revêtent de plus une forme corrosive dans le cas de l'aluminium, du nickel et du cuivre. Il suffit, pour éviter ces actions perturbatrices, de recouvrir les fils d'une très mince pellicule d'argent. L'image latente se conserve intégralement au voisinage du molybdène, de l'argent et du platine.

2° Déformations locales des trajectoires au voisinage des cibles, susceptibles de gêner les mesures de diffusion simple.

3° Légères déformations généralisées qui interdisent une application sans contrôle de la détermination des énergies par la méthode de diffusion coulombienne multiple.

Cette première étude a pour but de montrer la possibilité :

a. d'effectuer au moyen de cibles incorporées des mesures de déviation simple, et de définir ainsi la loi de variation des sections efficaces de diffusion avec le Z des noyaux cibles;

b. d'analyser la distribution angulaire des particules issues de désintégrations nucléaires engendrées dans les fils, et spécialement la distribution angulaire des particules de gerbes.

Il importe d'autre part de préciser les limites d'utilisation de la méthode.

Nous avons étudié dans le cas du molybdène, du cuivre, de l'argent, de l'or et du platine, la loi de répartition des déviations α de mésons π^- dont le moment est compris entre 15 et 18 GeV/c, et qui traversent diamétralement les fils incorporés.

Les spectres différentiels construits à partir de 100 trajectoires choisies suivant l'axe du faisceau de mésons π^- comportent une faible contribution de la diffusion coulombienne multiple et se rapportent essentiellement aux diffusions parasites dues à la présence de substances étrangères à l'émulsion nucléaire. Ces diffusions parasites apparaissent, dans tous les cas, symétriques par rapport à la direction générale du faisceau et réparties normalement.

Exemple : Cas du molybdène (*fig.* 2).

Le rôle du développement photographique apparaît dans la comparaison des figures 3 et 4 relatives aux fils d'or de diamètre $d = 30\ \mu$. Dans le premier cas, l'émulsion a été développée par la méthode isothermique à basse température (8° C). Dans le second cas, nous avons utilisé la méthode de développement standard à deux températures, avec stade chaud à 28° C; l'angle moyen $\bar{\alpha}$ de diffusion parasite est alors nettement supérieur :

$$\bar{\alpha}_{\text{Au}}^{\text{Isothermique}} = 5', \qquad \bar{\alpha}_{\text{Au}}^{\text{Standard}} = 21'.$$

A condition d'utiliser le développement isothermique, l'ensemble des figures 2, 3, 5, 6 et 7 montre que l'angle moyen de diffusion parasite ne

dépasse pas quelques minutes d'arc, et que les mesures de diffusion simple deviennent significatives, quelle que soit la nature de la cible, à partir de $\alpha = 10'$ environ.

A titre d'exemple, la figure 8 représente le spectre différentiel correspondant aux déviations de la composante pénétrante du rayonnement cosmique et de la composante électronique associée d'énergie supérieure à 100 MeV (exposition à la profondeur $h_0 = -100$ m d'eau; énergie moyenne des mésons μ voisine de 25 GeV; fil d'argent de diamètre $d = 40\,\mu$). Les mesures de diffusion coulombienne multiple faites sur les trajectoires dont l'angle α est supérieur à 1° montrent que cette partie du spectre se rapporte presque exclusivement aux électrons résultant de la cascade électrophotonique en équilibre avec les mésons μ, et dont l'énergie est comprise entre 100 MeV et 1 GeV.

Ce spectre, défini à partir d'un nombre limité de mesures, indique seulement la méthode à suivre pour déduire des données expérimentales les sections efficaces de diffusion simple :

1° Détermination du spectre en α.

2° Élimination parmi les trajectoires fortement déviées, de la composante électronique discernable à partir de mesures de diffusion coulombienne multiple dans l'émulsion; dans certains cas privilégiés où les trajectoires traversent plusieurs fils, la composante électronique d'énergie modérée est immédiatement décelable par l'importance des déviations « simples » successives.

(¹) M. Avan, *Industries atomiques*, nos 11-12, décembre 1960.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Clermont.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les états structuraux des hauts polymères et les points de transition thermo-mécaniques.* Note (*) de MM. **Michel Chatain** et **Pierre Dubois**, présentée par M. Paul Pascal.

Les diagrammes thermo-mécaniques réalisés de différentes façons, sur des variétés de hauts polymères, permettent de révéler aussi bien qu'avec d'autres méthodes, les passages éventuels de l'état rigide à l'état plasto-élastique, puis à l'état caoutchoutique.

Mode opératoire. — Pour différentes catégories de hauts polymères, l'étude a porté sur deux types d'expériences. Dans les premières, on a enregistré les courbes de traction à charge croissante, à différentes températures. Dans les secondes, les courbes allongement-température, sous différentes contraintes, soit en traction, soit en compression, ont été enregistrées à l'aide du rhéographe modèle CEMP, après l'application de chacune des contraintes considérées.

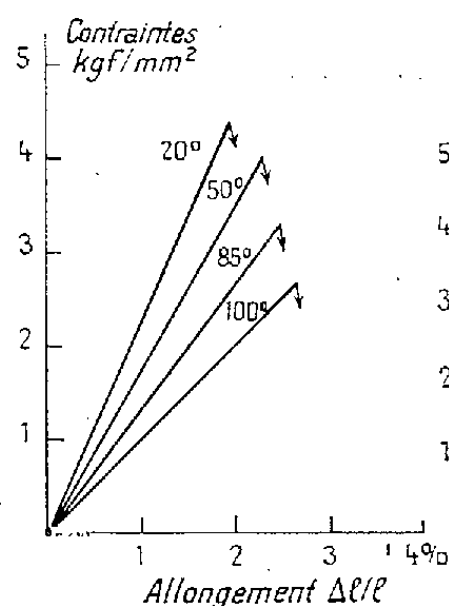


Fig. 1.

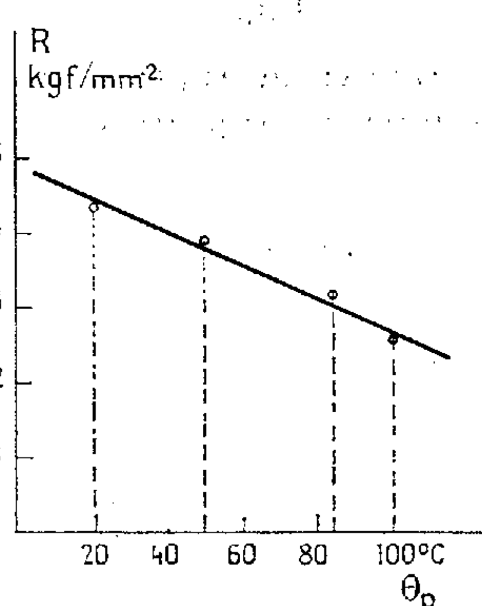


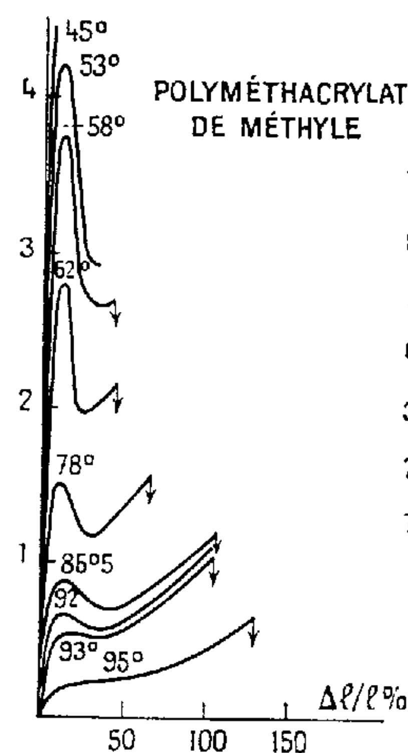
Fig. 2.

Fig. 1. — Contrainte-allongement à différentes températures.
Fig. 2. — Contrainte de rupture R en fonction de la température θ.

Résultats. — *Polymères multibranches.* — Ces polymères à réseau, formant des mailles enserrant de nombreuses ramifications (cas des formophénols à charge de farine de bois), ne paraissent exister qu'à l'état rigide, s'ils sont parfaitement polycondensés. Leur possibilité d'allongement est faible (*fig.* 1), mais de caractère élastique à faible viscosité. La charge de rupture est peu affectée par la température jusqu'à une valeur θ_p de cette dernière, à laquelle apparaît un état plastoélastique fugitif (*fig.* 2).

Polymères linéaires irréguliers [polyméthacrylate de méthyle (PMM), polystyrène, polychlorure de vinyle]. — Ils sont formés de molécules linéaires, sans périodicité dans la présentation tête-queue ou queue-tête du motif, ou mer de la chaîne. Ils donnent des courbes force-allongement d'allure variable avec la température. On observe (*fig.* 3 et 4) la rupture

brutale dans l'état rigide pour une contrainte R, comme pour les polymères multibranches et, au contraire, au début de l'état plastoélastique, un écoulement pour une contrainte P à une température θ_p (*fig.* 4). Enfin, apparaît l'état caoutchoutique à une température θ_c.



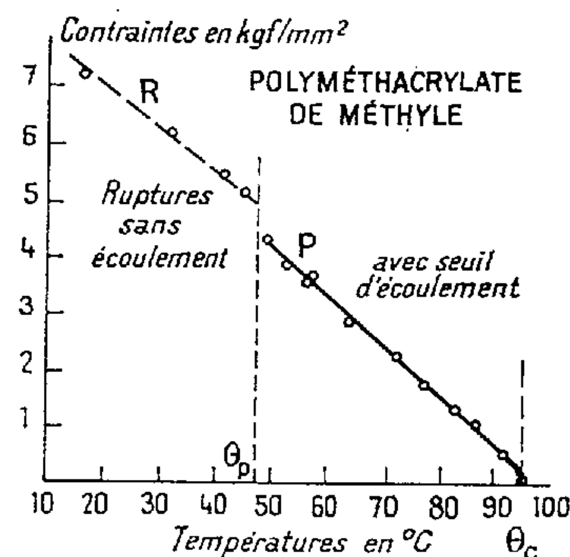
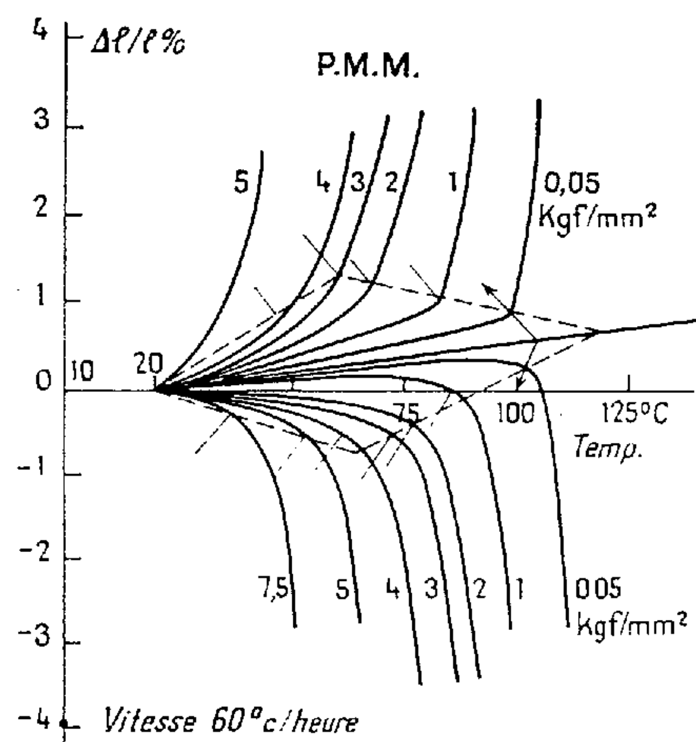


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Contraintes de rupture et d'écoulement à différentes températures.
Fig. 4. — Contraintes de rupture et d'écoulement en fonction de la température.



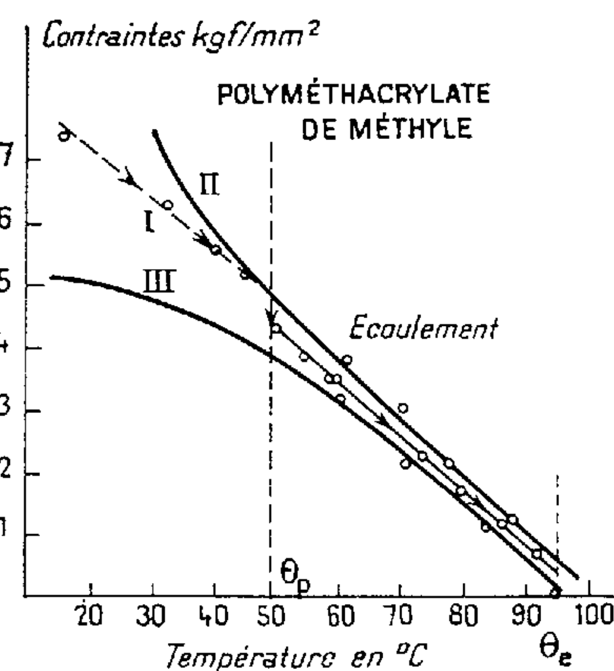


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Allongement ou contraction sous différentes contraintes à température linéairement croissante.
Fig. 6. — Contraintes de rupture ou d'écoulement en fonction de la température.
I. Traction à différentes températures.
II. Traction à température croissante.
III. Compression à température croissante.

D'autre part, les courbes allongement-température donnent (sensiblement à la même température θ_p que précédemment) (*fig.* 5 et 6), le passage de l'état rigide à l'état plastoélastique, d'après les inflexions des deux courbes

obtenues, l'une en compression, l'autre en traction (*fig.* 6). La droite brisée précédemment obtenue (*fig.* 4) se loge à l'intérieur des deux courbes précitées (*fig.* 6). Il y a recoupement entre les deux méthodes, ce qui montre que le passage de l'état rigide à l'état plastoélastique est nettement révélé.

Polymères linéaires réticulés. — Ces polymères, comme les polyépoxydes réticulables par les diamines et les polyesters insaturés ou polyènesters, tels que le maléate-phtalate d'éthylène, réticulable par le styrène, proviennent de molécules moyennes irrégulièrement réunies par des ponts plus ou moins courts de petites molécules. Il en découle des propriétés intermédiaires entre celles des polymères multibranches et des polymères irréguliers.

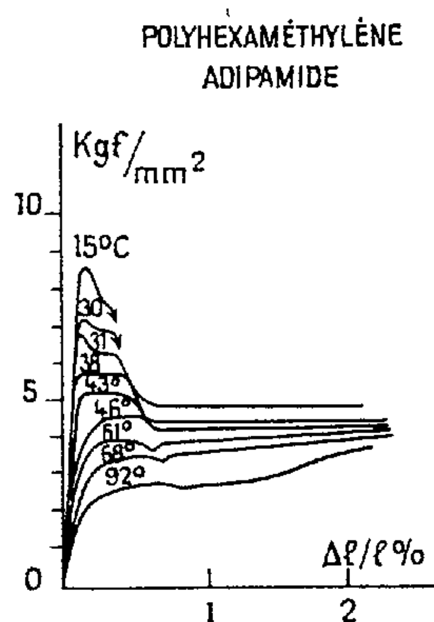


Fig. 7.

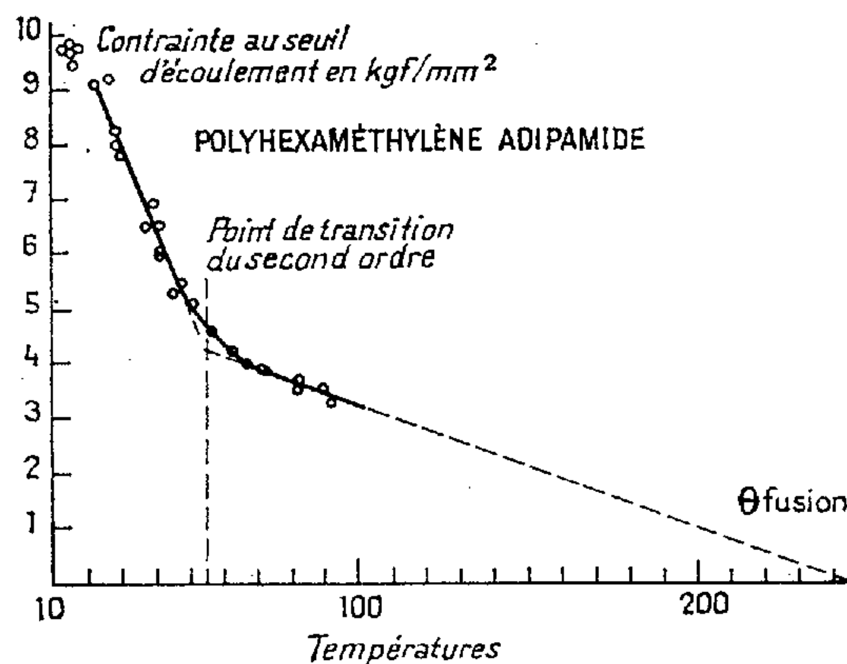


Fig. 8.

Fig. 7. — Contraintes d'écoulement à différentes températures.
Fig. 8. — Contraintes d'écoulement en fonction de la température.

Polymères linéaires cristallins. — Ces polymères (polyéthylène, polypropylène, polystyrène isotactique, polyamides, polycarbonates) à périodicité parfaite dans la séquence des mers, donnent des courbes force-allongement d'allures très semblables, mais de caractéristiques (module d'élasticité, contrainte d'écoulement, etc.) différentes avec la température (*fig.* 7) et l'orientation ([1]).

L'état rigide est souvent rejeté vers les basses températures (*fig.* 8). Autour de 20° C, l'état plastoélastique présente parfois plusieurs degrés séparés par des points de transition en relation sans doute avec la mobilité différente des groupements consécutifs de la chaîne ou l'influence relative des parties amorphe et cristalline. C'est pourquoi on peut, comme l'ont d'ailleurs remarqué certains auteurs, considérer plusieurs points de transition entre la température de plastoélasticité et la température de fusion ([2]).

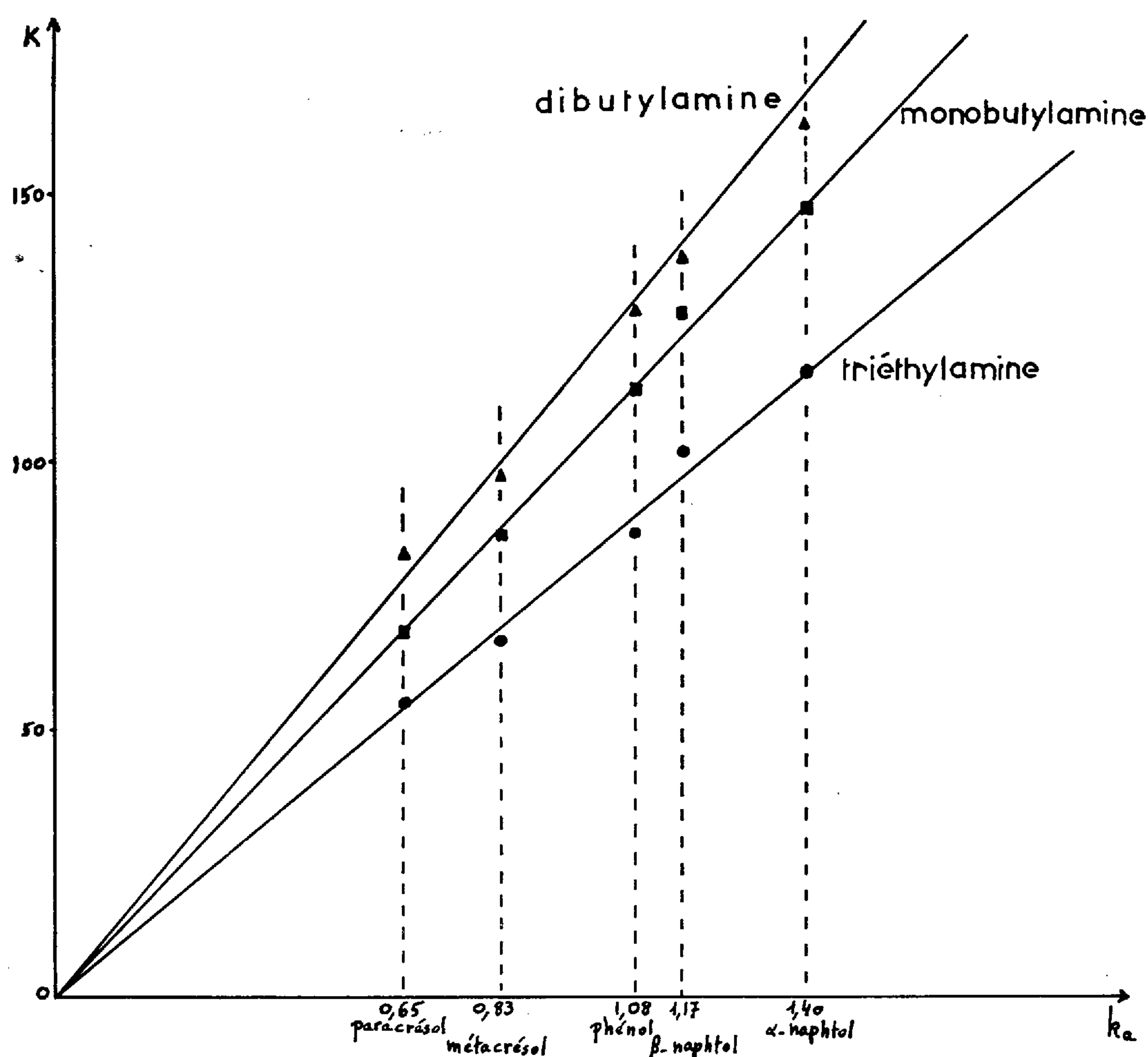
(*) Séance du 6 février 1961.

([1]) M. CHATAIN, *Ind. Plast. Mod.*, 6, n° 3, 1954, p. 93 à 97; V. A. KARGIN et I. YU MACHENKO, *La température de transition vitreuse des polymères cristallins* (*Visokomolecoularnie Soiedimiena*, 2, 1960).

([2]) A. H. WILBOURN, *Trans. Faraday Soc.*, 54, n° 425, Part 5, mai 1958.

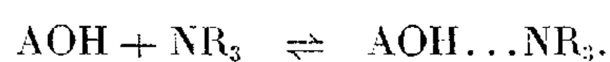
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrographie ultraviolette d'associations entre amines et phénols.* Note (*) de MM. **André Julg** et **Maurice Bonnet**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note [1], nous avons étudié les associations du phénol, du α-naphtol et du β-naphtol avec la monobutylamine, la dibutylamine et la triéthylamine, en solution dans l'heptane. Le présent travail se rapporte aux associations entre le métacrésol, le paracrésol et les mêmes amines.



Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment. Les crésols sont des produits purissimes Fluka.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs de la constante K à 25° C, relative à l'équilibre :



$$AOH + NR_3 \rightleftharpoons AOH\ldots NR_3.$$

	Para-crésol.	*Méta*-crésol.
$k_a . 10^{10}$	0,65	0,83
Triéthylamine	55	66
Monobutylamine	68	86
Dibutylamine	83	97

Les concentrations sont exprimées comme précédemment en moles par litre.

N. B. — Les valeurs données dans la Note précédente pour les associations phénol-monobutylamine et phénol-dibutylamine ne se rapportent pas à la température de 25° C.

A cette température, elles sont respectivement : 114 et 128.

Les équations des meilleures droites obtenues sont :

pour la triéthylamine : $K = 83.10^{10} k_a$;

pour la monobutylamine : $K = 106.10^{10} k_a$;

pour la triéthylamine : $K = 120.10^{10} k_a$.

Les relations linéaires précédentes ne s'appliquent que pour des phénols peu acides : nous avons en effet étudié l'association *para*-chlorophénol-dibutylamine : la valeur de la constante K est de l'ordre de 230, valeur beaucoup plus faible que celle qu'on déduirait des relations précédentes.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) A. Julg et M. Bonnet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1839.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'oxydation sur la structure du carbone amorphe.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet**, **Louis Geldreich**, **Daniel Ferry** et **François Hueber**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'étude des effets de l'oxydation ménagée sur le noir de carbone (ou carbone amorphe) nous a déjà permis de montrer qu'elle a pour effet une diminution progressive du diamètre moyen des particules de noir accompagné de l'augmentation correspondante de surface spécifique [1].

Ce phénomène est dû à la perte de matière occasionnée par l'oxydation du carbone superficiel dont une partie se transforme en composés volatils (CO_2 surtout) tandis qu'une autre partie se détache des particules sous forme de composés aromatiques comportant un ou plusieurs noyaux condensés auxquels sont fixés des groupes carboxyles et hydroxyles assurant la solubilité dans l'eau. La nature du noir, celle de l'oxydant et les conditions de réaction fixent les proportions de CO_2 et de produits de dégradation aromatiques ainsi que la vitesse de cette réaction superficielle d'attaque du carbone.

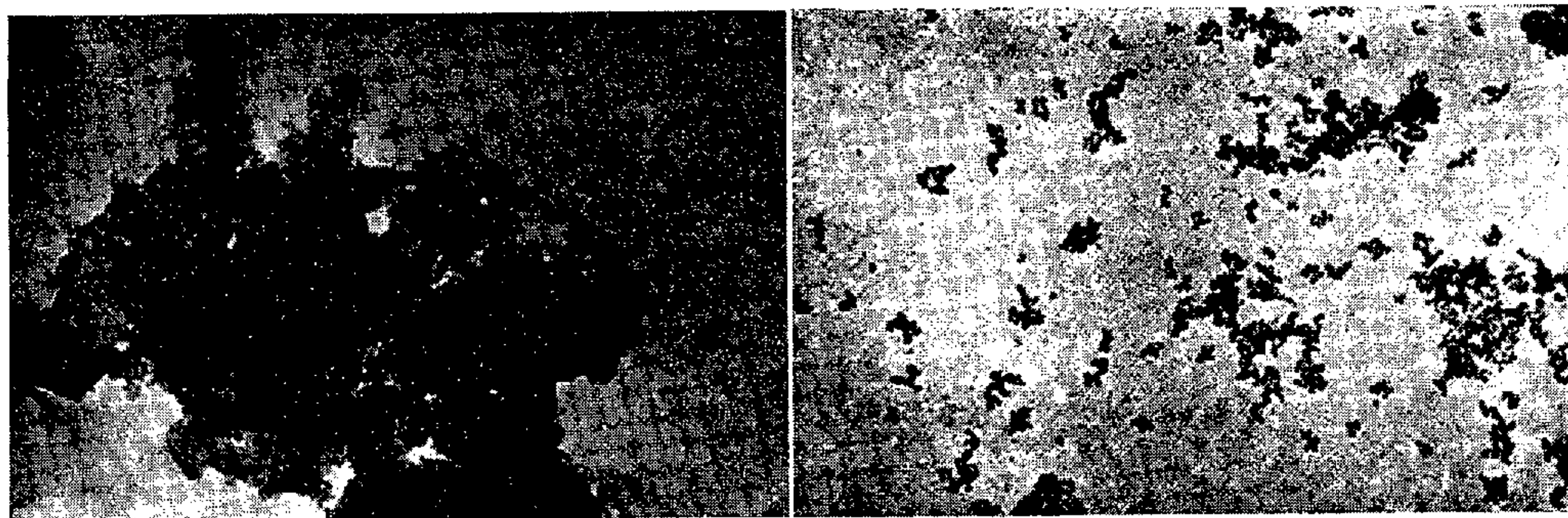


Fig. 1. Fig. 2.

La surface des particules est donc constamment renouvelée au cours de l'oxydation et nous savons [2] que cette surface s'enrichit progressivement en fonctions chimiques oxygénées, fonctions carboxyles, hydroxyles et quinoniques principalement; le taux en électrons libres superficiels demeurant constant [3].

Toutefois cette évolution régulière dont le mécanisme nous est maintenant assez bien connu ne peut se poursuivre qu'aussi longtemps que les particules individuelles de noir de carbone sont conservées et l'on peut penser que si l'on prolonge l'oxydation jusqu'à ce que s'effondre le système pseudo-graphitique qui constitue la structure des particules élémentaires du noir de carbone on doit assister à des phénomènes d'allure différente.

C'est en effet ce que l'expérience confirme.

Lors de l'étude d'un noir de carbone contenant des particules de petit diamètre, le Carbolac 1 ([4]) (diamètre moyen, 106 Å), on observe que l'oxydation progressive de ce noir donne des échantillons dont l'observation au microscope électronique devient très difficile ([5]), les particules individuelles ne pouvant même plus être mises en évidence; la macrophotographie électronique prenant l'aspect d'un magma à densité d'absorption très irrégulière, comme le montre la figure 1, à comparer avec la figure qui donne l'allure, au même grossissement des particules constituant le noir initial (*fig.* 2).

La surface spécifique déterminée par la méthode B. E. T. baisse rapidement et atteint des valeurs de l'ordre de 10 à 30 m^2/g lorsque l'attaque oxydante est assez poussée. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant, où le taux d'oxydation est donné par la teneur du noir en groupe-

Nature de l'oxydant.	Taux de COOH en grammes COOH pour 100 g de noir.	Surface spécifique B. E. T. (m^2/g).
NaOCl à 12 %, oxydation à froid sous agitation	8,2	442
	12,9	372
	11,1	115
	14,4	57
	17,6	8
NO_3H à 40 %	7,6	507
à l'ébullition	13,7	472
à reflux	17,7	27

ments carboxyles dosés par la méthode à l'acétate de calcium telle que nous l'avons mise au point pour la caractérisation des noirs oxydés ([6]), tous les échantillons étudiés ayant été très soigneusement purifiés après l'oxydation par lavages et extractions répétées à l'eau, suivis d'électrodialyse et d'électrodécantation.

Étant donné que le Carbolac 1 initial a une surface spécifique B. E. T. de 1000 m^2/g et que celle qu'on calcule d'après la dimension moyenne de ses particules est de 800 m^2/g, on a sans doute à faire à des particules assez poreuses, à surface tourmentée, se prêtant sans doute bien à l'oxydation et l'on pourrait croire que le phénomène observé est particulier à ce type de noir.

Il n'en est pas ainsi et nous avons observé que l'abaissement de surface spécifique accompagné de l'apparition du magma sur les micrographies électroniques n'est pas limité au Carbolac.

C'est ainsi que le noir Philblack 0 ([7]) dont la surface spécifique initiale est de 84 m^2/g (valeur B. E. T. qui coïncide très bien avec celle calculée à partir du diamètre moyen des particules) et qui n'est pas du tout poreux a été oxydé par l'acide nitrique à 40 % à l'ébullition jusqu'à ce que son taux de COOH soit de 13 %. Ce noir a été ensuite soigneusement purifié.

Le noir oxydé ainsi préparé a une surface spécifique B. E. T. de 8 à 15 m^2/g et il donne à l'examen au microscope électronique des macrographies telles que celle donnée par la figure 3.

Nous ne sommes pas encore en mesure de donner une interprétation détaillée de ce phénomène ; il semble bien cependant que l'oxydation poussée élimine préférentiellement les parties amorphes des particules élémentaires

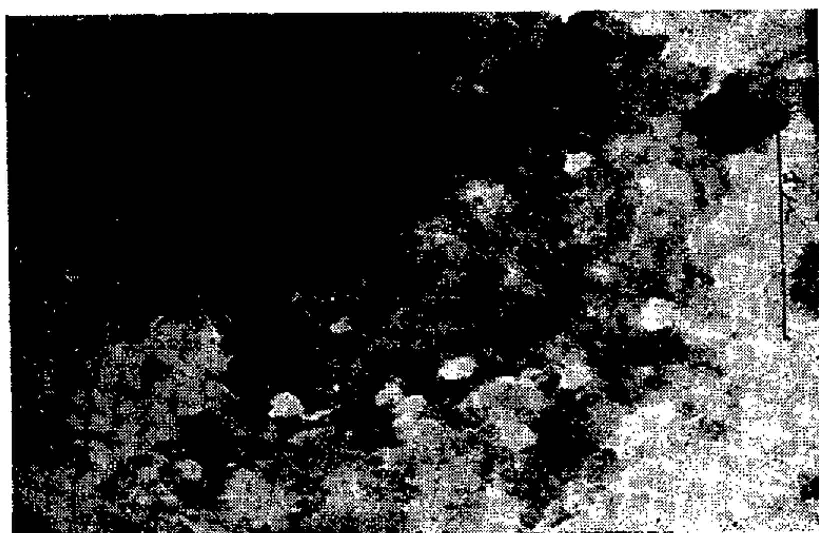


Fig. 3.

du noir de carbone. Or, ces parties amorphes constituent en quelque sorte le ciment qui relie entre eux les domaines cristallins qui sont dispersés et orientés au hasard dans chaque particule. Ainsi lorsque l'attaque est suffisante les domaines cristallins seront insuffisamment retenus au sein d'une même particule, ce qui entraînera la disparition de la structure particulaire. Les regroupements entre domaines cristallins provenant de particules différentes ayant pour résultat la baisse observée de surface spécifique.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) J.-B. DONNET et D. FERRY, *J. Chim. Phys.*, 1959, p. 683.
(2) J.-B. DONNET et G. HENRICH, *Rev. Gén: du Caout.*, 36, 1959, p. 1017-1026.
(3) J.-B. DONNET, G. HENRICH et L. GELDREICH, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 97-98.
(4) Noir du type HCC fabriqué par Godfrey L. Cabot Inc., Borton, Mass. (U. S. A.).
(5) D. FERRY, *Thèse*, Strasbourg, 1960.
(6) J.-B. DONNET et G. HENRICH, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1609.
(7) Noir du type HAF fabriqué par Phillips Petroleum Co., Akron, Ohio (U. S. A.).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du premier stade du frittage naturel en phase γ de la poudre d'uranium par dilatométrie isotherme.* Note (*) de MM. **Bernard Pinteau, Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les agglomérés élaborés à partir de poudre d'uranium non allié présentent un retrait non négligeable lors de traitements thermiques en phase γ. L'étude dilatométrique de la cinétique de ce retrait à différentes températures a permis de définir le mécanisme probable du premier stade du frittage de tels agglomérés et de déterminer la chaleur d'activation de ce processus.

La méthode dilatométrique appliquée à la mesure du retrait de comprimés de poudre, frittés à température constante, mise au point pour les poudres de fer ex-carbonyle ([1]) a été transposée au frittage de poudres d'uranium pour déterminer si les processus d'autodiffusion jouaient le même rôle pour ce métal.

La poudre d'uranium α, préparée par le C. E. A. à Saclay, par réduction de UO_2 par le calcium ([2]) se présentait sous forme de sphérules polycristallines de 15 à 20 μ de diamètre titrant environ 98 % en poids d'uranium, les principales impuretés étant UO_2 et UN. Les teneurs en impuretés métalliques sont inférieures à quelques dizaines de parties par million.

Le maximum de soins doit être apporté à la manipulation de la poudre avant frittage pour éviter son oxydation au contact de l'air qui modifierait la cinétique du frittage. Après élaboration, la poudre est livrée en récipient hermétique sous atmosphère d'argon, puis introduite dans une boîte à gants sous argon purifié (10 à 50.10^{-6} d'oxygène). La mise en forme des comprimés se fait sous argon en incorporant un liant à base de camphre en raison de la mauvaise compressibilité de la poudre. Les agglomérés obtenus ($5 \times 6 \times 15$ mm) dans une matrice flottante, sous une pression de 6 t/cm², sont aussitôt placés dans un dilatomètre sous vide (2.10^{-6} mm Hg).

L'aggloméré est chauffé 4 h à 300° C pour éliminer le liant par évaporation, puis refroidi à 20° C pour prendre comme origine de la courbe de retrait la longueur du compact après élimination du camphre, et enfin porté rapidement (300° C/h) à la température isotherme de frittage choisie. La gamme de températures étudiée est comprise entre 800 et 920° C, chaque essai étant limité à 6 h, temps au-delà duquel se superpose un autre mécanisme de frittage qui sera étudié ultérieurement. Deux ou trois enregistrements sont faits à chaque température pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

La figure 1 rassemble les courbes expérimentales de retrait. Celles-ci sont interprétées par la méthode de Running appliquée précédemment au cas du fer ([3]). Chaque courbe peut être représentée par une équation du type

$$\Delta L + l_0 = K(t + t_0)^n, \tag{1}$$

ΔL est le retrait ou la différence entre les longueurs L_0 et L du comprimé avant frittage et après une durée t de frittage; k, l_0 et t_0 sont des constantes relatives à chaque courbe de retrait. Si l'équation (1) représente un même mécanisme de retrait pour toutes les courbes, l'exposant n doit être constant. Nous avons trouvé en effet $n = 2/5$. En raison de cette valeur

de n et de la forme de l'équation (1), on doit faire certaines corrections pour connaître l'origine exacte des courbes de retrait isothermes ([3]). Ceci fait, on montre aisément que

$$K = k\, e^{-\frac{nQ}{RT}}. \tag{2}$$

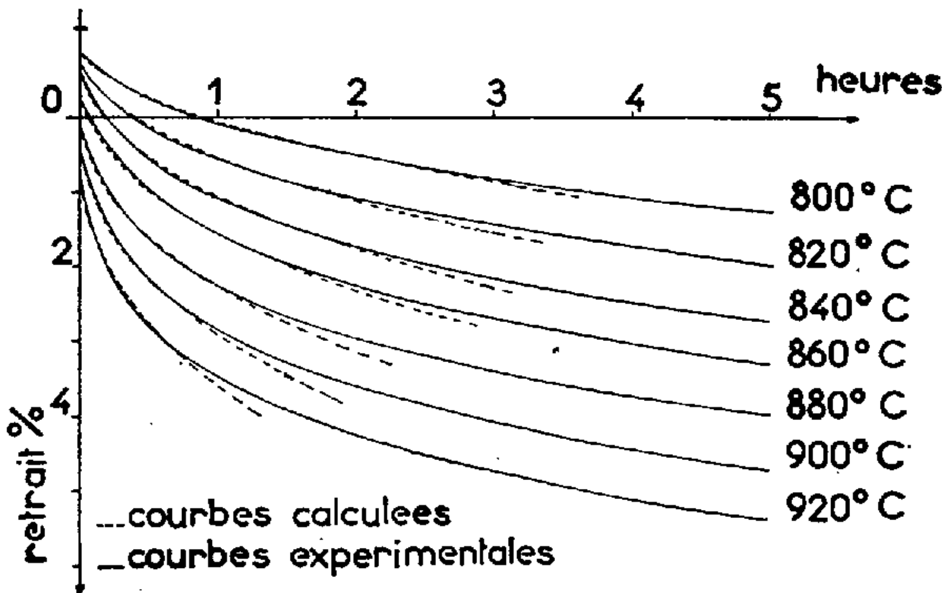


Fig. 1. — Courbes de retrait isotherme enregistrées à différentes températures.

En portant $(1/n) \log_e K$ en fonction de $1/T$, on doit trouver une droite de pente $-Q/R$ si le phénomène est activé thermiquement. Le tableau ci-après rassemble les valeurs de K et la figure 2 donne une énergie d'activation sensiblement égale à 39 000 cal/mole.

t^0 C	800.	820.	840.	860.	880.	900.	920.
K	8,2	10	11,5	12,8	14,4	16	18,2
t(mn) (*)	180	125	90	65	55	40	30

(*) t(mn) désigne la durée du premier stade étudié.

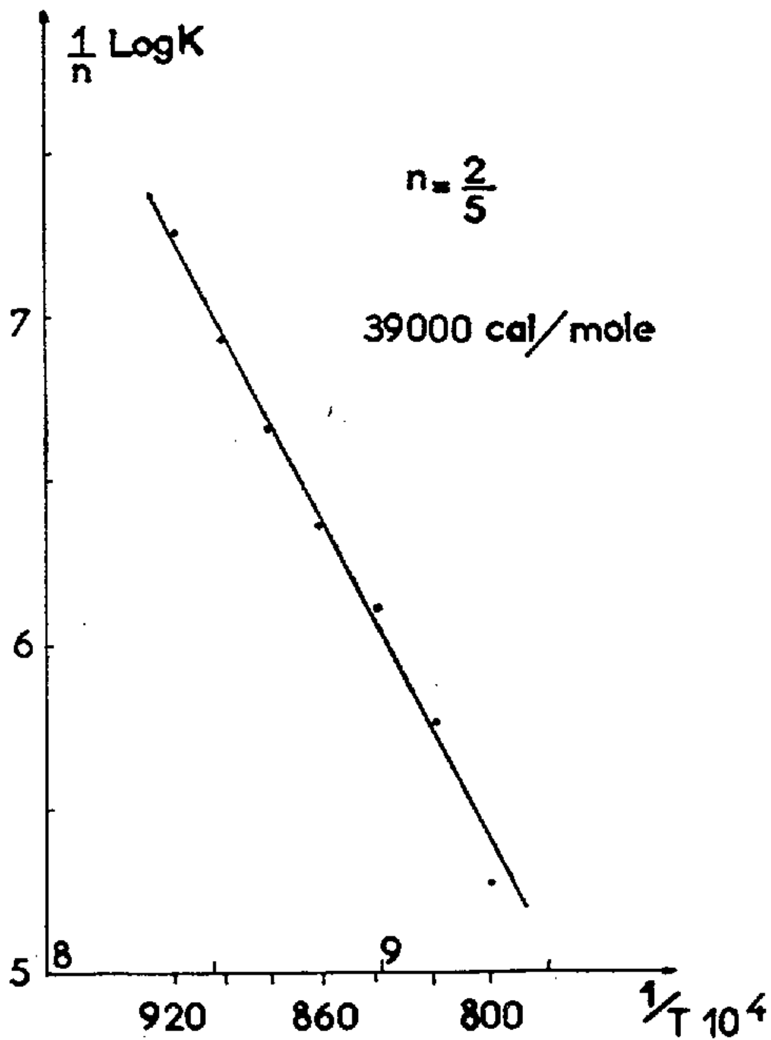


Fig. 2. — Chaleur d'activation du premier stade en phase γ.

Par analogie avec le frittage du fer en γ, on peut supposer que le premier stade du frittage en γ de l'uranium est régi par l'autodiffusion en volume. Il est donc intéressant de comparer la valeur trouvée de 39 000 cal/mole à celles de l'autodiffusion en volume mesurées par les traceurs sur l'uranium massif soit 25 000 ([4]), 27 500 ([5]) et 26 500 ([6]) cal/mole. Notre résultat est supérieur à ces nombres, probablement en raison des faits suivants : la pureté de la poudre d'uranium est inférieure à celle du métal massif par suite de l'oxydation superficielle des grains de poudre qui forme des barrières à la diffusion, et des gaz occlus (argon) au cours de la mise en forme des comprimés. Ces deux faits doivent ralentir les phénomènes d'autodiffusion, comme cela a déjà été constaté pour le fer par comparaison du frittage sous vide ([7]) et sous hydrogène. Ces résultats seront donc comparés à ceux obtenus sur une poudre décapée avant frittage ou sur une poudre plus pure d'origine électrolytique.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) G. CIZERON et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 247; G. CIZERON et P. LACOMBE, *Rev. Mét.*, 51, 1955, p. 771.

(2) J. DUBUISSON, E. LE BOULBIN, Rapport C. E. A. et C. MORANVILLE n° 406.

(3) G. CIZERON, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1957.

(4) A. A. BOCHVAR, V. G. KUZNETSOVA et V. S. SERGEEV, *IIe Conférence internationale de Genève*, A. Conf. 15 P/2306, 1958.

(5) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *J. Mat. Nucléaires*, 1, 1959, p. 120.

(6) S. J. ROTHMAN, L. T. LLOYD et A. L. HARKNESS, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 605.

(7) G. CIZERON, *Comptes rendus*, 244, 1959, p. 2047.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLURGIE. — *Influence d'un écrouissage sur la structure d'un alliage réfractaire à durcissement structural après chauffage à diverses températures.* Note (*) de M. **Charles Apert**, présentée par M. Maurice Roy.

La résistance à chaud de la plupart des alliages réfractaires actuels à base de nickel est obtenue par durcissement structural. On sait en effet depuis longtemps que l'addition d'éléments d'alliage, tels que le titane et l'aluminium, à des alliages binaires à 20 % de chrome [1] ou ternaires à 20 % de chrome et 20 % de cobalt tend à produire un tel effet après un traitement thermique convenable.



× 550.

La phase durcissante, qui apparaît alors dans le cas des alliages les plus utilisés, est un composé non stœchiométrique de formule Ni_3 (Ti, Al) connu sous le nom de phase γ' [2], [3]. On a cité aussi plus récemment le rôle joué par le carbure de chrome qui, dans un autre domaine de température, peut donner lieu également à des phénomènes de précipitation [4].

Le but de l'étude évoquée ici a été de suivre par voie micrographique l'évolution structurale d'un alliage de ce genre, lorsqu'après écrouissage on le soumet à des chauffages de recristallisation à diverses températures.

La composition de l'alliage utilisé était : Ni, base; Cr, 20 %; Co, 20 %; Ti, 2,7 %; Al, 1,5 %. Il avait subi initialement le traitement normal de mise en solution à 1080° et de vieillissement à 750° destiné à précipiter la phase γ'. Après écrouissage à divers taux, les échantillons ont été main-

tenus dans un four à une température déterminée, pendant un temps prolongé.

On peut résumer de la façon suivante l'ensemble des constatations faites.

1° Dans la gamme des écrouissages choisis, une recristallisation très fine est observée, même à des températures de 700° et pour une durée de chauffage de l'ordre de 100 à 200 h.

2° A l'intérieur des grains recristallisés, ou parfois à leurs frontières, on note dans tous les cas la présence de globules relativement volumineux au sein d'une matrice exempte de précipités. On donne ici comme exemple (*fig.*) l'aspect micrographique d'une région en voie de recristallisation sous l'effet d'un chauffage à 900° : les parties non recristallisées contiennent du précipité γ' assez grossier qui apparaît sous forme d'une ponctuation sombre. Les grains recristallisés, plus clairs, contiennent des particules arrondies, volumineuses, le fond de la matrice restant exempt de précipités visibles.

Cette dernière structure est inhabituelle dans ce genre d'alliage; elle peut résulter, selon nous, d'un processus analogue à celui proposé pour expliquer la précipitation discontinue ([5]), ([6]) qui suppose, elle aussi, une recristallisation partielle de la matrice. Cette recristallisation s'accompagne d'une migration des joints de grains; or, à l'intérieur d'un joint de grain, qui a une structure analogue à celle d'un liquide, la vitesse de diffusion est élevée; les mouvements d'atomes nécessaires à la formation et à la croissance des précipités s'y trouveraient donc facilités.

Dans le cas présent, les précipités déjà formés et qui se trouvent sur le passage d'un joint doivent y rencontrer des conditions favorables à une croissance rapide, ce qui expliquerait qu'on les retrouve sous forme coalescée en arrière du joint.

Précisons bien qu'il s'agit ici de la coalescence d'une phase déjà présente alors que la précipitation discontinue, possible également sur ce type d'alliage ([7]), suppose l'apparition d'une phase nouvelle.

Ceci implique que certaines conditions de tensions interfaciales soient réalisées dans le joint, entre particules et grains adjacents ([8]) : nos observations semblent montrer qu'il en est bien ainsi, car les globules présents dans certains joints ont effectivement une forme ronde.

Nous pensons donc que les grosses particules observées dans les grains recristallisés résultent de la *coalescence accélérée d'une phase précipitée antérieurement.* La nature exacte de celle-ci resterait à préciser; leur taille voisine du micron se prête mal aux méthodes usuelles d'identification. Nous estimons qu'il doit s'agir de phase γ'. En effet, même à 700°, la matrice apparaît exempte de précipités visibles au microscope optique; or, à cette température, la disparition de γ' par remise en solution est impossible;

on peut donc penser que les globules observés sont bien engendrés par le rassemblement de la phase γ' d'autant plus qu'on ne peut les colorer par le réactif de Murakami.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) P. CHEVENARD, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 846.

(2) H. W. G. HIGNETT, *High temperature Alloys in British Jet Engines*, International Nickel Co, Inc., 1951.

(3) A. TAYLOR et R. W. FLOYD, *J. Inst. Metals*, 81, 1952-1953, p. 451.

(4) W. BETTERIDGE et A. W. FRANKLIN, *J. Inst. Metals*, 85, 1956-1957, p. 473.

(5) W. GRUHL et H. KRAMER, *Metall*, août 1958, p. 707.

(6) D. TURNBULL, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 1.

(7) Mme CH. BÜCKLE et J. POULIGNIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2385.

(8) C. S. SMITH, *Inst. of Met. Div. Lecture*, New York Meeting, février 1948.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Le mécanisme de la réaction d'oxydation lente du benzène en phase vapeur.* Note de M. **Jean Drillat**, présentée par M. Paul Pascal.

En adaptant au cas du benzène le schéma réactionnel généralement admis pour la combustion des hydrocarbures aliphatiques il est possible de calculer, à partir des réactions élémentaires, le facteur de ramification de la réaction.

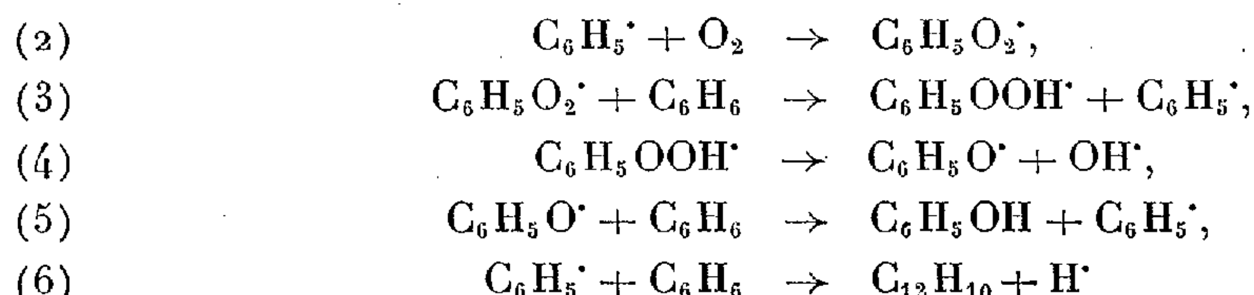
Nous avons précédemment obtenu les constantes cinétiques de la réaction benzène-oxygène en phase vapeur [1], ainsi que la forme du facteur de ramification, φ, de la réaction [2]. Nous allons montrer qu'on peut retrouver ces résultats en calculant le facteur de ramification pour le schéma réactionnel que nous avons adopté. Ce schéma comporte des réactions élémentaires analogues à celles généralement admises pour interpréter les phénomènes d'oxydation des hydrocarbures aliphatiques.

Nous avons admis les principales étapes suivantes. Après une première étape de naissance des chaînes se produisant à la vitesse u_0 :



(1) $$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5^{\cdot},$$

on a les réactions en chaîne suivantes :



(2) $$C_6H_5^{\cdot} + O_2 \rightarrow C_6H_5O_2^{\cdot},$$
(3) $$C_6H_5O_2^{\cdot} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OOH^{\cdot} + C_6H_5^{\cdot},$$
(4) $$C_6H_5OOH^{\cdot} \rightarrow C_6H_5O^{\cdot} + OH^{\cdot},$$
(5) $$C_6H_5O^{\cdot} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH + C_6H_5^{\cdot},$$
(6) $$C_6H_5^{\cdot} + C_6H_6 \rightarrow C_{12}H_{10} + H^{\cdot}$$

et enfin la réaction de rupture de chaînes :



(7) $$2C_6H_5^{\cdot} \rightarrow C_{12}H_{10}.$$

On peut classer les réactions (2) à (7) en deux groupes distincts constituant deux réactions compétitives par rapport aux radicaux phényles et conduisant aux produits finals, le phénol et le diphényle. Le facteur de ramification de la réaction globale pourra s'exprimer par la somme de deux termes relatifs à chaque réaction compétitive. D'après Ben-Aïm et Lucquin [3], un tel facteur de ramification sera de la forme

$$\varphi = (\alpha_1 - 1)k_1 + (\alpha_2 - 1)k_2 = \varphi_1 + \varphi_2,$$

où les α sont les facteurs de multiplication des centres actifs et les k les constantes de vitesse globales pour les deux réactions envisagées. Nous calculerons successivement les termes se rapportant à ces deux réactions.

1. *Formation du diphényle.* — Des deux réactions (6) et (7) qui donnent naissance au diphényle, (6) est la plus probable, étant donné la faible

concentration en radicaux dans une réaction en chaîne. De plus on peut admettre que les atomes H formés participent peu à la réaction, étant donné leur coefficient de diffusion élevé qui rend leur destruction à la paroi beaucoup plus probable que celle de tout autre radical. On peut donc pratiquement considérer le coefficient α de cette réaction comme nul ($\alpha \simeq 0$).

La contribution de φ pour cette réaction pourra se mettre sous la forme

$$\varphi_1 \simeq -k_1.$$

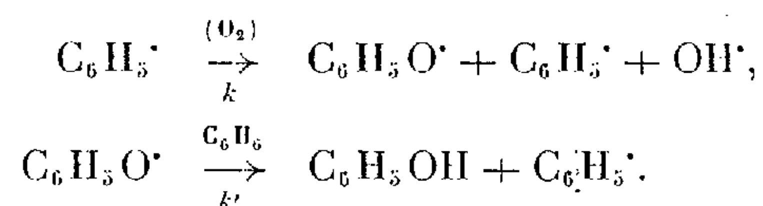
La constante k_1 se calcule aisément à partir de l'expression de la vitesse de la réaction (6) :

$$\frac{d[C_{12}H_{10}]}{dt} = k_1[C_6H_5^{\cdot}] = [C_6H_5^{\cdot}][C_6H_6],$$

d'où

$$k_1 = [C_6H_6].$$

2. *Formation du phénol.* — Pour le calcul de φ_2 on peut admettre l'hypothèse de la dégénérescence, puisque la plupart des composés intermédiaires postulés n'ont jamais été mis en évidence. On peut aussi admettre que, parmi les réactions (2) à (5), c'est la réaction (5) qui est la plus lente puisque seul le radical $C_6H_5O^{\cdot}$ a été caractérisé [4]. Tout se passe donc comme si l'on avait le mécanisme simplifié suivant où $C_6H_5O^{\cdot}$ joue le rôle de composé intermédiaire provoquant la dégénérescence de la réaction



$$C_6H_5^{\cdot} \xrightarrow[k]{(O_2)} C_6H_5O^{\cdot} + C_6H_5^{\cdot} + OH^{\cdot},$$

$$C_6H_5O^{\cdot} \xrightarrow[k']{C_6H_6} C_6H_5OH + C_6H_5^{\cdot}.$$

Pour un tel type de réaction Ben-Aïm [5] a montré que le facteur de ramification pouvait se mettre sous la forme

$$\varphi_2 = \sqrt{kk'}.$$

Pour ce calcul on doit admettre que les radicaux OH ne participent pas à la réaction. A ce sujet Ioffe [6] signale que la création d'une concentration élevée en radicaux OH au sein du mélange réactionnel ne modifie pas la vitesse de la réaction.

Pour calculer k et k' nous admettrons encore l'hypothèse de la dégénérescence. Mais il faut bien remarquer qu'il s'agit d'une hypothèse permettant le calcul et non pas d'un fait rigoureusement exact. Parmi les réactions (2), (3) et (4), qui sont toutes trois très rapides, on peut raisonnablement penser que c'est la réaction (3) qui l'est le moins, et par conséquent ne pas tenir compte des deux autres. En effet la réaction (2) entre le radical phényle et l'oxygène peut être considérée comme très rapide, par suite de la structure électronique de la molécule d'oxygène. Il en est de même de la réaction (4), puisque aucun mécanisme de basse tempé-

rature, lié à une accumulation de peroxydes, n'a pu jusqu'ici être décelé pour l'oxydation du benzène. Par contre la réaction (3) qui fait intervenir la rupture d'une liaison C—H d'énergie élevée (résonance du cycle benzénique) doit être plus lente.

Grâce à cette hypothèse simplificatrice il est aisé de calculer k et k' de la même façon qu'a été calculé k_1 au paragraphe précédent. On voit immédiatement que k et k' sont tous deux proportionnels à la pression partielle de benzène; il en est donc de même de φ_2.

En conséquence le facteur de ramification φ qui est la somme de deux termes ayant l'ordre *un* par rapport au benzène admet aussi cet ordre *un* par rapport à ce réactif. Cette conclusion est bien conforme aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus (1).

(1) J. DRILLAT et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 408.
(2) R. BEN-AÏM et J. DRILLAT, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(3) R. BEN-AÏM et J. LUCQUIN, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 649.
(4) K. U. INGOLD et F. P. LOSSING, *Canad. J. Chem.*, 3, 1953, p. 30.
(5) R. BEN-AÏM, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2552.
(6) I. I. IOFFE, *Zhur. Fiz. Khim.*, 28, 1954, p. 1555.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Germination provoquée dans une solution sursaturée de nitrate de potassium par introduction d'un petit nombre de cristaux.* Note de MM. **Joseph Heubel** et **Pierre Devrainne**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'enregistrement graphique de l'effet thermique de cristallisation en fonction du temps permet le calcul de la surface des cristaux et de la masse précipitée en cours de cristallisation. Les courbes $\log S = f(\log m)$ constituées de deux tronçons rectilignes séparés par une cassure, montrent que deux germinations interviennent, les germes primaires issus de l'ensemencement formant des germes secondaires lorsqu'ils atteignent une certaine dimension critique.

L'enregistrement dans le temps de l'effet thermique de cristallisation, par utilisation d'une thermistance [1], permet des mesures précises de la vitesse de cristallisation et conduit à la loi

$$\frac{dm}{dt} = \mathrm{KS}\,\Delta\mathrm{M} \quad (1)$$ [1], [2],

avec dm/dt, vitesse; S, surface des cristaux; ΔM, suraturation; K, constante de vitesse. Nous l'avons vérifiée pour KNO_3.

Nous avons augmenté la sensibilité de la méthode par utilisation du « Graphispot Sefram » qui nous donne une déviation de 1 mm pour 0°,001 et l'avons étendue au déroulement complet du phénomène.

Avec un ensemencement de cristaux petits et nombreux et une sursaturation faible, la courbe calculée en supposant que toute la matière se dépose sur les cristaux d'ensemencement, coïncide de façon satisfaisante avec la courbe enregistrée. Si l'ensemencement est fait avec des cristaux gros, peu nombreux, la courbe expérimentale est bien au-dessus de celle calculée. Ceci est dû à la formation de germes fins — nettement distincts de l'ensemencement — ce qui augmente la surface totale, donc la vitesse.

Pour étudier cette germination en détail, nous avons utilisé un ensemencement avec un nombre N_0 de cristaux de départ faible (compris entre 1 et 8) et des sursaturations faibles (0°,19 à 0°,46), ceci pour permettre une numération des cristaux en fin d'expérience. L'intervention simultanée de trois facteurs interdépendants : sursaturation, surface des cristaux et masse précipitée et celle aussi de la vitesse d'agitation, rend cette étude complexe et nécessite un soin particulier dans la fixation des paramètres : températures des bacs (± 0°,01) vitesse d'agitation (920 ± 10 t/mn) tri de l'ensemencement au microscope (L = 0,75; l = 0,40 mm).

Un étalonnage préalable permet de commencer l'expérience quand l'échauffement dû à l'agitation est exactement compensé par les pertes thermiques. Plusieurs étalonnages concordants : abaissement de température d'une solution agitée en fonction de l'écart avec le thermostat

permet de corriger les valeurs des pentes tracées en des points rapprochés. L'intégration graphique de la courbe pentes corrigées $= f$ (temps), nous donne la courbe température temps pour des pertes nulles. Un facteur de correspondance déterminé à $\pm 4\%$ près permet de déterminer la masse précipitée en chaque point. La sursaturation est calculée en tenant compte de l'élévation réelle et théorique de température. On calcule alors S par (1).

Les courbes $\log S = f(\log m)$ sont constituées de deux parties sensiblement rectilignes, séparées par une cassure. Le premier tronçon a une pente faible : 0,8 à 0,9 toujours supérieure à 0,66, ce qui indique la formation continue de Nx_1 germes — Nx_1 croissant dans le temps — car les cristaux conservent le même faciès.

Sur ce tronçon, log S — pour une même masse cristallisée m — croît avec N_0 c'est-à-dire avec la surface de l'ensemencement (*fig.* 1).

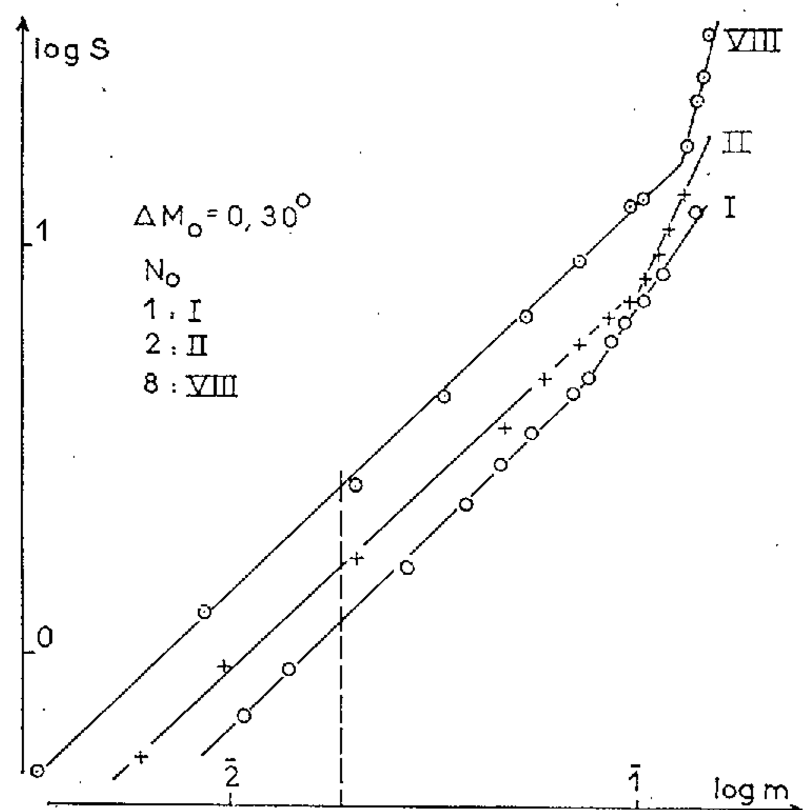


Fig. 1.

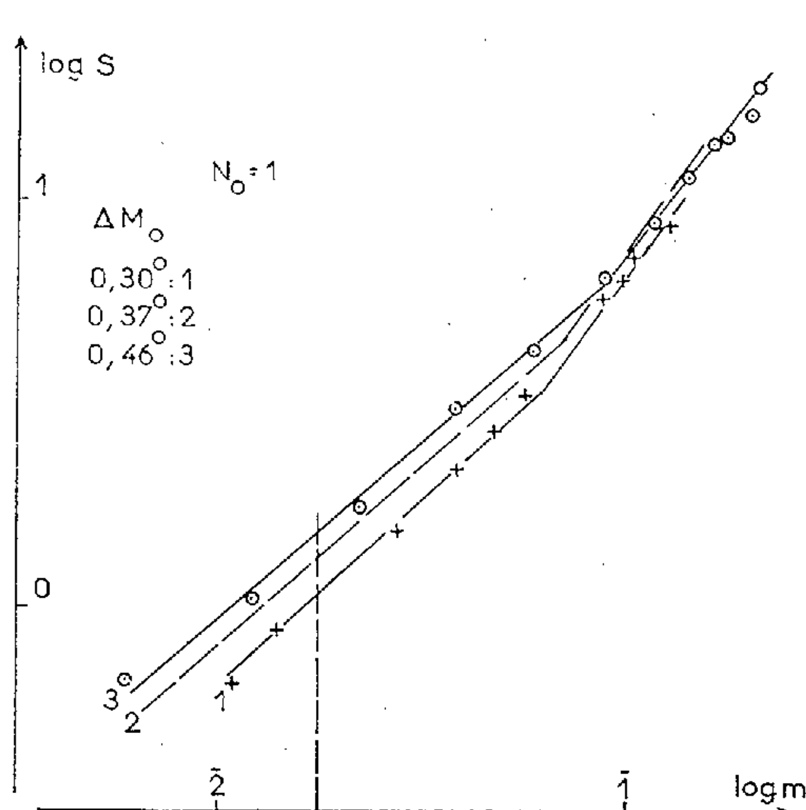


Fig. 2.

Le deuxième tronçon a une pente nettement plus forte qui peut atteindre et même dépasser 2. Il indique une augmentation très forte de surface pour une augmentation faible de masse et correspond donc à la génération et à la croissance de nombreuses particules très fines. Il ne peut s'agir de la première germination puisque, la sursaturation diminuant dNx_1/dt ne peut croître. Nous l'attribuons à la formation de Nx_2 germes secondaires à partir de germes primaires.

La position de la cassure et sa netteté nous fait penser que cette deuxième germination n'intervient et en tous cas ne devient importante que dans la mesure où les germes tridimensionnels primaires atteignent une certaine dimension critique. On peut penser, en effet, que les dislocations ne deviennent importantes que si la vitesse de croissance — fonction de la surface — devient importante.

Le fait que la cassure se produit pour des S croissants si N_0 augmente montre que ce n'est pas la surface totale qui régit le phénomène, mais bien le nombre et la surface des « germes critiques ». Plus dNx_1/dt est élevé, plus les dimensions critiques sont atteintes tard (valeurs élevées de m). La cassure se déplace vers la droite.

Nx_2 est fonction du nombre de « germes critiques » du premier lot, mais aussi de la sursaturation à l'endroit de la cassure, elle-même fonction de Nx_1. Si les pentes des deuxièmes tronçons sont comparables (*fig.* 1 courbes II et VIII), Nx_2 doit diminuer si la cassure se déplace vers la droite, à sursaturation initiale constante.

L'influence de la sursaturation pour N_0 constant est en général moins nette. Pourtant on voit que pour m constant, S sur la première branche croît avec la sursaturation (*fig.* 2) et la cassure se déplace vers la droite.

La numération des résidus sur agrandissement photographique montre que Nx_1 croît avec la sursaturation et surtout avec N_0 et que, sauf les cas où la cassure intervient pour une importante sursaturation résiduelle, Nx_2 diminue si N_0 croît et augmente si la sursaturation initiale croît. Ainsi à $0^o,19$, où les résultats sont les plus nets, on a pour $N_0 = 1$, 2, 4, 8; $Nx_1 = 220$, 440, 780, 1300; $Nx_2 = 820$, 1280, 920, 860.

Pour $N_0 = 1$ et la sursaturation dans l'ordre $0^o,19$, $0^o,30$, $0^o,37$, $0^o,46$; $Nx_1 = 220$ (expérience aberrante : surface initiale 1,4 fois trop forte) 160, 210, 290; $Nx_2 = 820$, non comptés, 3 000, 5-6 000.

Ces nombres, susceptibles de variations assez importantes sont des ordres de grandeur.

L'imprécision actuelle des mesures en début et en fin de cristallisation nous oblige à rejeter un certain nombre de points et ne nous permet pas, pour l'instant, une interprétation plus quantitative des résultats, en particulier à l'origine du phénomène.

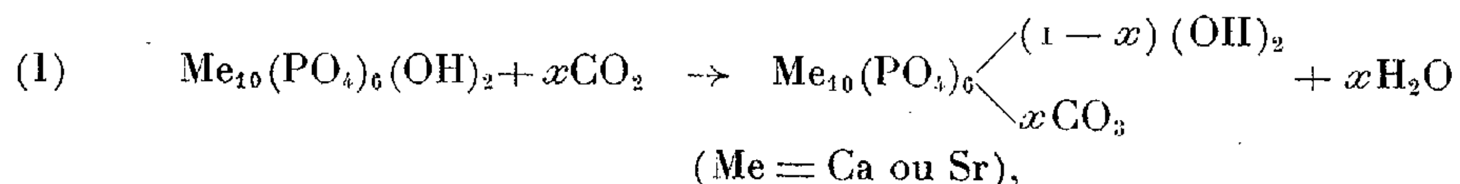
(1) A. Chrétien, J. Heubel et P. Trimolé, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 814.
(2) A. Chrétien et J. Heubel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2837.

(*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la synthèse de la carbonate-apatite barytique.* Note (*) de MM. **Samad Mohséni-Koutchesfehani** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont effectué une étude quantitative de l'action du gaz carbonique sur l'hydroxyapatite barytique. Ils observent une substitution totale des ions OH^- par des ions $CO_3^{=}$, à raison d'un ion bivalent pour deux ions monovalents. Cette substitution provoque une légère augmentation du paramètre *a* de l'hydroxyapatite et une diminution du paramètre *c*.

On sait que les hydroxyapatites calcique [1] et strontique [2] fixent le gaz carbonique sec, à 900°, sous la pression atmosphérique, pour donner naissance aux apatites carbonatées correspondantes : on observe dans ces deux cas une réaction partielle, qui peut être représentée par l'équation (I) :



$$(I) \quad Me_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + xCO_2 \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6\left\langle \begin{matrix}(1-x)(OH)_2 \\ xCO_3\end{matrix}\right. + xH_2O$$

(Me = Ca ou Sr),

où x atteint une valeur maximale de 0,6 dans le cas de l'apatite calcique, et de 0,9 dans le cas de l'apatite strontique.

Ces résultats permettaient de penser qu'une carbonatation complète de l'hydroxyapatite serait possible si un cation suffisamment volumineux entrait dans sa constitution : nous avons étudié la carbonatation de l'hydroxyapatite barytique pour vérifier cette hypothèse.

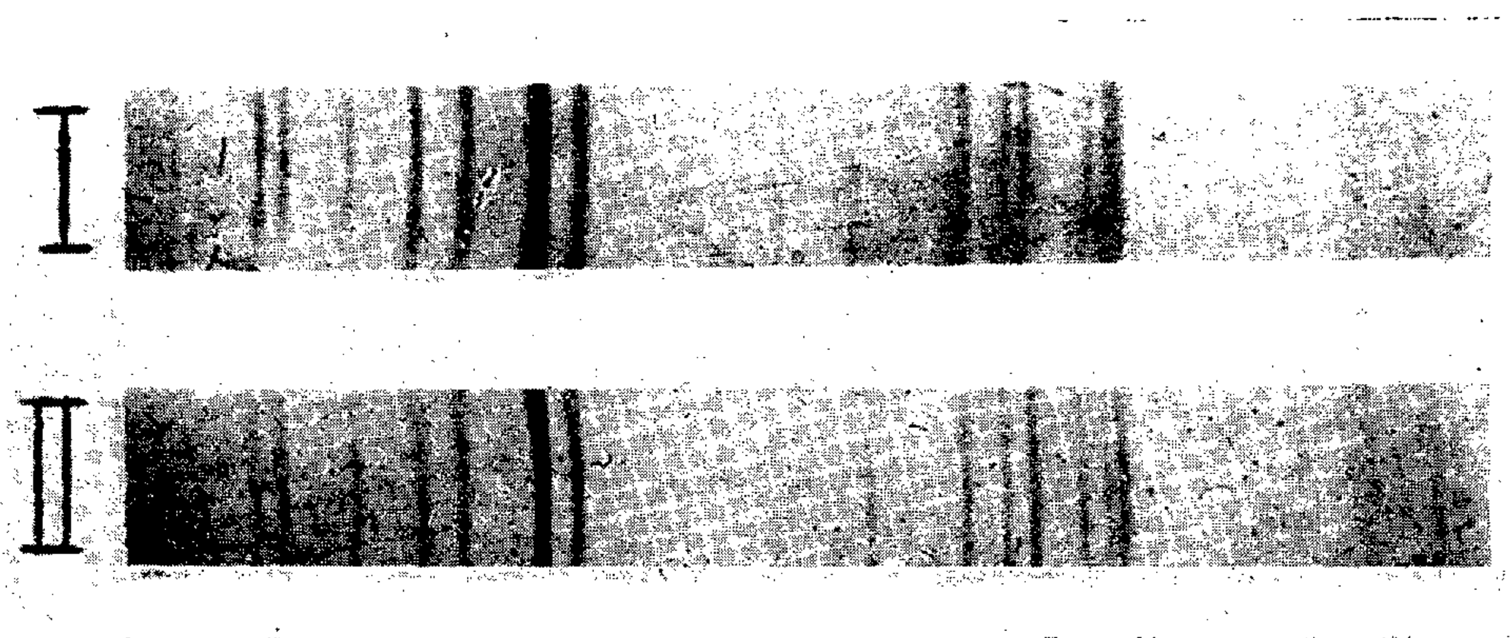
La préparation de l'hydroxyapatite barytique a été décrite dans une Note précédente [3]. Nous avons soumis cette apatite, préalablement calcinée à 1000°, à l'action du gaz carbonique sec, sous la pression atmosphérique, à 900°. L'apatite a été pesée avant et après la réaction. D'autre part, la vapeur d'eau dégagée a été fixée dans des tubes absorbeurs contenant du perchlorate de magnésium, et dosée. Ces deux déterminations sont concordantes; elles montrent que la carbonatation de l'hydroxyapatite s'effectue bien suivant la réaction (I), et qu'elle est pratiquement totale [le coefficient x de l'équation (I) est très sensiblement égal à 1].

Nous avons vérifié ce résultat par une étude de la décomposition de la carbonate-apatite barytique obtenue : si l'on chauffe, en effet, cette apatite à 1200° dans un courant d'azote sec privé de gaz carbonique, on observe une perte de poids. Nous avons recueilli et dosé le gaz carbonique dégagé à l'aide d'absorbeurs à amiante sodée : on retrouve ainsi, à 1 % près, le gaz carbonique primitivement fixé par l'apatite. Le solide obtenu après décomposition est de l'hydroxyapatite barytique, que nous avons identifiée par son diagramme de rayons X. Ce composé s'est probablement formé après fixation de la vapeur d'eau atmosphérique à la température ordinaire,

suivant une réaction analogue à celle qu'a observée Akhavan Niaki après la décomposition de l'apatite strontique carbonatée ([2]).

Le remplacement de deux ions OH^- par un ion $CO_3^=$ provoque une modification des paramètres cristallographiques de l'apatite barytique : les diagrammes de rayons X de l'hydroxyapatite et de la carbonate-apatite barytique présentent en effet des différences (*fig.*) et la détermination des paramètres de leurs mailles hexagonales conduit aux valeurs suivantes :

	a.	*c.*
$Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ([3])	10,15 Å	7,69 Å
$Ba_{10}(PO_4)_6CO_3$	10,20 »	7,65 »



Diagrammes de rayons X.
I. Hydroxyapatite barytique. II. Carbonate-apatite barytique.

La substitution des ions OH^- par des ions $CO_3^=$ provoque une légère augmentation du paramètre *a* et une diminution du paramètre *c* de l'apatite : ce résultat est en bon accord avec les observations effectuées par Wallaeys ([1]) et Akhavan Niaki ([2]), dans le cas des apatites calcique et strontique.

En outre, la comparaison de nos résultats avec ceux de ces auteurs montre que la proportion d'ions OH^- remplacés par des ions $CO_3^=$ croît quand on passe de l'hydroxyapatite calcique à l'hydroxyapatite barytique : nous pensons, comme Akhavan-Niaki ([4]), que cette substitution est fonction du volume de la maille de l'apatite : ce volume augmente en effet avec le rayon du cation ([4]).

(*) Séance du 13 février 1961.

([1]) R. WALLAEYS, *C. R. du Colloque de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée*, Munster, septembre 1954, p. 183.

([2]) A. N. AKHAVAN-NIAKI, G. MONTEL et R. WALLAEYS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1999.

([3]) S. MOHSENI-KOUTCHESFEHANI et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1026.

([4]) A. N. AKHAVAN NIAKI, *Ann. Chim.*, 1961 (sous presse).

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry et École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux acétamides hétérocycliques. Recherches sur les hypotenseurs et analgésiques.* Note (*) de M. **Étienne Szarvasi** et Mlle **Liliane Neuvy** (1), présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse de dérivés furanniques et thiophéniques en vue de leur étude pharmacologique.

L'action analgésique ou antipyrétique de certains acétamides est connue depuis fort longtemps. Ainsi, l'acétanilide fut commercialisée sous le nom d'antifibrine et la *p*-acétylphénétidine lui succéda sous le nom de phénacétine.

Certains acétamides substitués, comme la xylocaïne (diéthylamino-diméthyl-2.6 acétanilide) sont des anesthésiques locaux.

Considérant ces données, il nous a paru intéressant d'introduire des groupements différents aux deux extrémités du reste : $—CO—CH_2—$ et d'étudier l'activité pharmacologique des nouvelles combinaisons, en fonction des substituants.

Les acétamides, dont l'activité est connue, renferment en général un noyau aromatique. Nous nous sommes demandés si celle-ci est essentiellement due à ce noyau. Aussi, avons-nous remplacé le reste aromatique par des hétérocycles à caractère aromatique, appartenant aux séries furanniques et thiophénique.

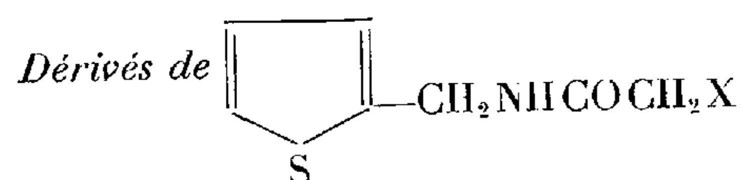
Deux produits de départ sont utilisés :

Tableau I.

Dérivés de (furyl-2)$—CH_2NHCOCH_2X$.

N°	X	Formule	Constantes
1.....	$X=—N(C_2H_5)_2$	$C_{11}H_{18}N_2O_2$	(É$_2$ 125°; d_4^{24} 1,008; n_D^{22} 1,4915)
1a....	$X=—N(C_2H_5)_2ICH_3$	$C_{12}H_{21}N_2O_2I$	(F 100,5-101°,5)
2.....	$X=—N$ (pipéridino)	$C_{12}H_{18}N_2O_2$	(F 58- 60°)
2a....	$X=—N$ (pipéridino) avec I et CH_3 sur N	$C_{13}H_{21}N_2O_2I$	(F 162-164°)
3.....	$X=—NH—C_6H_5$	$C_{13}H_{14}N_2O_2$	(F 86,5-87°)
4....	$X=—NH—CH_2$(furyl-2), COOH—COOH	$C_{14}H_{16}N_2O_7$	[F 196-197° (tube capillaire)]

TABLEAU II.

Dérivés de 

N°			
5.....	X = —N(C_2H_5)$_2$	$C_{11}H_{18}N_2OS$	(É$_2$ 138°; d_4^{22} 1,059; n_D^{22} 1,5282)
5*a*....	X = —N(C_2H_5)$_2$, PO_4H_3	$C_{11}H_{21}N_2O_5SP$	(F 115-116°)
5*b*....	X = —N(C_2H_5)$_2$ICH_3	$C_{12}H_{21}N_2OSI$	[F 92° (hygroscopique)]
6.....	X = —N⟨ ⟩	$C_{12}H_{18}N_2OS$	(F 66°)
6*a*....	X = —N⟨ ⟩ (I, CH_3)	$C_{13}H_{21}N_2OSI$	(F 126°)
7.....	X = —HN—C_6H_5	$C_{13}H_{14}N_2OS$	(F 85-86°)
8.....	X = —HN—CH_2—⟨furanne (O)⟩, COOH—COOH	$C_{14}H_{16}N_2O_6S$	[F 209° (tube capillaire)]

— la furfurylamine et la thénylamine.

La furfurylamine est préparée par hydrogénation de l'oxime du furfural et la thénylamine par une réaction de Mannich d'après la technique de Hartough et ses collaborateurs [2].

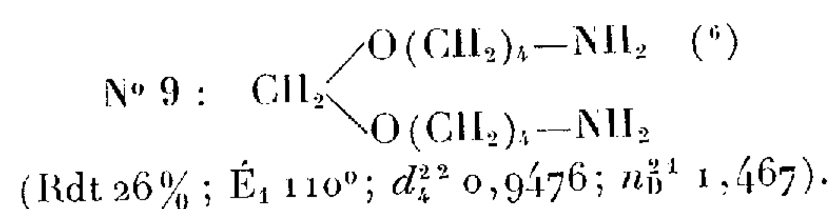
Ces deux amines, condensées avec le chlorure de chloracétyle, suivant la méthode de Speziale et Hamm [3], fournissent les α-chloracétamides correspondants.

Ceux-ci, condensés avec des amines primaires et secondaires, fournissent les acétamides bisubstitués attendus.

J. Lévy et Buchel [4] signalent l'action vasodilatatrice et spasmolytique de certains amides de l'acide furoïque, produits présentant une analogie avec les substances présentement décrites.

D'après une étude de L. Fontaine, parmi les produits résumés dans les tableaux I et II, les corps (1 *a*, 2 *a*, 5 *a*, 5 *b* et 6 *a*) possèdent une activité hypotensive et celle-ci serait la plus élevée dans le cas de 6 *a*. Les amines secondaires sont sans action en tant qu'analgésiques.

Signalons en passant, la synthèse du di-(δ-aminobutyl)-formal (n° 9) dont nous avons envisagé la condensation avec les α-chloracétamides mentionnés ci-dessus. Ce travail n'ayant pas été poursuivi, nous nous bornons à signaler cette préparation qui consiste à faire réagir le bis-(δ-chlorobutyl)-formal [5] avec de l'ammoniaque :



(Rdt 26 % ; É$_1$ 110°; d_4^{22} 0,9476; n_D^{21} 1,467).

(*) Séance du 13 février 1961.
(1) Avec la collaboration technique de Claude Letourneur et Bernard Auger.
(2) HARTOUGH et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1146-1149.
(3) SPEZIALE et HAMM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2556-2559.
(4) LAÏA BUCHEL et JEANNE LÉVY, *Thérapie*, 9, 1954, p. 332-341 et 345-349.
(5) SZARVASI, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 647-649.
(6) Avec la collaboration de J. Boillot. Sauf indication contraire, les points de fusion figurant dans les tableaux ont été déterminés sous un microscope à platine chauffante.

(Société L.I.P.H.A., 115, avenue Lacassagne, Lyon, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'autoxydation des alcoolates alcalins.* Note de MM. **André Étienne** et **André Le Berre**, transmise par M. Charles Dufraisse.

A l'état pur, en solution ou en suspension dans un solvant organique inerte anhydre, les sels alcalins des alcools primaires et secondaires sont facilement autoxydables à froid. Les alcoolates primaires conduisent principalement à des acides carboxyliques et les alcoolates secondaires fournissent la cétone correspondante et l'hydroperoxyde du métal alcalin utilisé.

Il est bien connu que l'autoxydation de nombreux composés organiques est favorisée, ou même rendue possible, par la présence de bases fortes alcalines qui provoquent la formation d'espèces ioniques aisément autoxydables.

L'autoxydation des alcools simples dans ces conditions, semble toutefois avoir été assez peu étudiée bien que l'instabilité à l'air de certains alcoolates alcalins soit connue depuis longtemps ([1]), ([2]), ([3]). On sait cependant que des alcools secondaires aromatiques, comme le benzhydrol et le fluorénol, en solution dans un solvant anhydre et en présence de soude sèche, s'autoxydent à la température ambiante pour donner la cétone correspondante et du peroxyde de sodium ([4]), vraisemblablement par l'intermédiaire des alcoolates puisque ceux-ci se sont révélés rapidement autoxydables en solution organique ([5]).

L'étude de ces réactions a été reprise et nous a donné lieu de dégager les résultats exposés ci-après.

Des alcools simples comme l'alcool benzylique, l'isopropanol, le cyclohexanol, par exemple, sont autoxydables à froid lorsqu'ils sont dissous dans un solvant inerte anhydre et mis en présence d'un gros excès d'hydroxyde alcalin, mais la réaction est beaucoup plus lente qu'avec le benzhydrol ou le fluorénol, les alcoolates correspondants étant vraisemblablement formés, dans ces conditions, plus difficilement. Lorsqu'on fait réagir l'oxygène directement sur ces derniers (préparés, par exemple, par action du métal alcalin sur les alcools), l'autoxydation est alors plus rapide; toutefois, les vitesses des réactions ainsi que les quantités d'oxygène absorbées varient suivant les échantillons d'alcoolates.

Il est nécessaire pour pouvoir observer une réaction d'autoxydation nette et rapide, d'utiliser des alcoolates très purs et, en particulier, exempts d'alcool de solvatation, la présence d'alcool libre ralentissant l'autoxydation de l'alcoolate d'autant plus que l'excès d'alcool est plus grand.

Or, les procédés usuels de préparation des alcoolates ne permettent généralement pas d'obtenir un produit qui soit à la fois très pur et non solvaté : beaucoup d'alcoolates sont assez instables thermiquement et forment, d'autre part, avec facilité, des solvates difficilement décomposables.

C'est la raison pour laquelle, sans doute, la forte autoxydabilité à froid des alcoolates alcalins n'était pas considérée, jusqu'à présent, comme une propriété générale de ces corps. Son étude semble pouvoir, néanmoins, être menée à bon terme grâce aux deux procédés indiqués ci-dessous.

Le premier procédé consiste à préparer extemporanément les alcoolates en utilisant comme réactif des complexes organoalcalins solubles dans les solvants organiques, tels que ceux formés par le tétraphényléthylène ou le naphtalène avec les métaux alcalins (lithium, sodium, potassium) ([6]), ([7]). Ces complexes, fortement colorés, réagissent instantanément à froid avec les alcools en se décolorant et fournissent l'alcoolate cherché, accompagné, soit de tétraphényléthane, soit d'un mélange de naphtalène et de dihydronaphtalène. Il est alors facile de préparer une quantité bien déterminée d'un alcoolate primaire ou secondaire quelconque; apparemment, le tétraphényléthane n'interfère pas dans la réaction d'autoxydation et les dihydronaphtalènes seulement très peu.

Le second procédé consiste à soumettre à l'action de l'oxygène un mélange, en quantités stœchiométriques, d'un alcool primaire ou secondaire, dissous dans un solvant inerte (benzène, éther de pétrole, etc.), et d'un alcoolate tertiaire. Les sels alcalins d'alcools tertiaires, comme le tertiobutanol ou le tertiopentanol (préparés directement par réaction de l'alcool avec le métal), présentent l'avantage de pouvoir être obtenus facilement à l'état pur et de ne pas être eux-mêmes autoxydables. En présence d'un alcool primaire ou secondaire, ils donnent vraisemblablement une réaction d'échange rapide et l'alcoolate alcalin primaire ou secondaire formé s'autoxyde normalement en présence d'oxygène, l'alcool tertiaire libéré dans la réaction d'échange ne gênant pas.

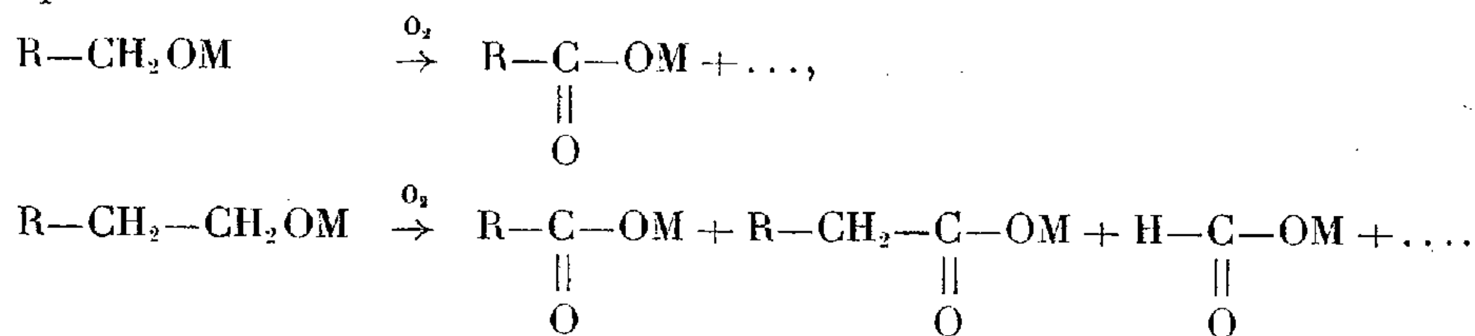
Bien entendu, la vitesse réelle d'autoxydation d'un alcoolate donné ne peut être déterminée qu'en utilisant le premier procédé, car, avec le second, il faut tenir compte, en particulier, de la vitesse de la réaction d'échange qui dépend de la nature de l'alcool.

Dans ces conditions, tous les alcoolates d'alcools primaires ou secondaires étudiés jusqu'à présent, le méthanol mis à part (éthanol, isopropanol, cyclohexanol, alcool benzylique, alcool phényléthylique, benzhydrol, fluorénol), s'autoxydent à la température ambiante avec des vitesses variables suivant l'alcool mais toujours rapides.

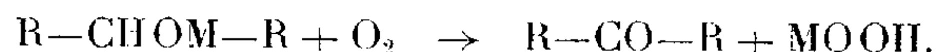
Par exemple, l'autoxydation de 0,0025 moles-g d'alcoolates de sodium, préparés par le premier procédé, demande 4 à 5 mn pour le fluorénol et environ 30 mn pour l'isopropanol, 15 mn pour l'alcool benzylique et environ 45 mn pour l'éthanol, dans les mêmes conditions opératoires (en solution dans 20 ml de tétrahydrofuranne agités vivement en présence d'oxygène sec à environ 20°). Préparés par le second procédé, ces mêmes alcoolates s'autoxydent avec des vitesses similaires pour les aromatiques et un peu plus lentes pour les aliphatiques.

Les alcoolates primaires absorbent un peu plus d'une demi-molécule

d'oxygène et conduisent principalement à des acides carboxyliques, quelquefois accompagnés de traces d'aldéhydes, suivant les réactions principales



Les alcoolates secondaires absorbent sensiblement une molécule d'oxygène et fournissent la cétone correspondante et l'hydroperoxyde du métal alcalin utilisé, suivant la réaction globale principale



$$R-CHOM-R + O_2 \rightarrow R-CO-R + MOOH.$$

Les hydroperoxydes alcalins ainsi formés peuvent ensuite, suivant la nature du métal et les conditions opératoires, subir diverses transformations; celles-ci seront décrites dans une prochaine publication.

Les rendements des réactions d'autoxydation peuvent être très élevés; c'est le cas notamment avec des alcools aromatiques comme le fluorénol et le benzhydrol, ou l'alcool benzylique. Ils sont généralement plus faibles avec les alcools aliphatiques du fait de réactions secondaires provoquant des coupures oxydantes de la chaîne ou du cycle hydrocarboné. Par exemple, ces réactions secondaires sont assez peu importantes avec l'isopropanol qui fournit avec un rendement moyen de l'acétone et l'hydroperoxyde alcalin, elles sont, par contre, très prononcées dans le cas du cyclohexanol qui ne donne que très peu de peroxyde et une faible quantité d'acide résineux.

Signalons, enfin, que les alcoolates de potassium s'autoxydent légèrement plus vite que les sels de sodium correspondants; par contre, l'autoxydation des alcoolates de lithium est en général extrêmement lente.

L'étude de l'autoxydation à froid des alcoolates alcalins est actuellement poursuivie et nous donnerons prochainement quelques résultats concernant plus particulièrement les composés peroxydiques alcalins qui peuvent être préparés par ce procédé.

(1) HAMMELMEYER, *Monatsch.*, 12, 1891, p. 151.
(2) J. U. NEF, *Ann.*, 318, 1901, p. 177.
(3) R. F. BACON, *Amer. Chem. J.*, 33, 1905, p. 71.
(4) A. ÉTIENNE et Y. FELLION, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1429.
(5) R. CORNUBERT et W. KONDRACHOFF, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1362; B. ALEXANDRE, R. CORNUBERT, Y. FAGNONI et W. KONDRACHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 661.
(6) W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAËL et A. THAL, *Ber.*, 47, 1914, p. 473; A. G. BROOK, H. L. COHEN et G. F. WRIGHT, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 447.
(7) V. L. HANSLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1951, p. 1759.

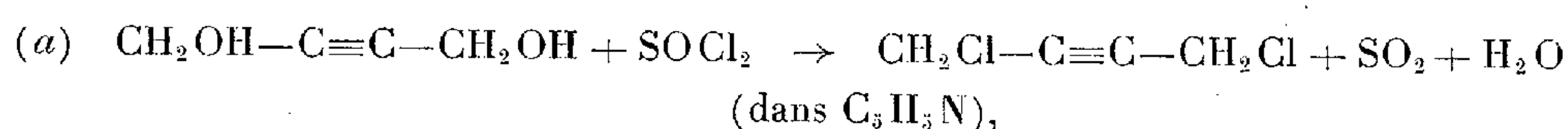
(*Laboratoire de Chimie industrielle du Conservatoire National des Arts et Métiers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques composés diyniques en série aliphatique.* Note (*) de M. **Jean-François Labarre**, présentée par M. Georges Champetier.

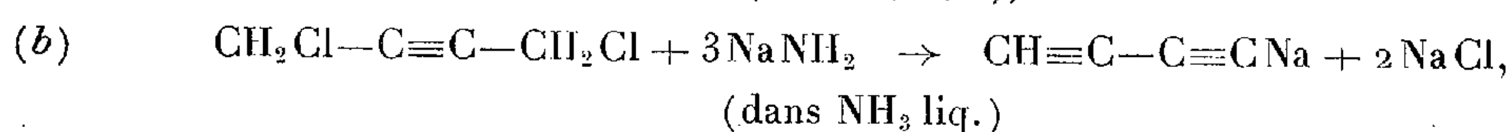
Par réaction des dérivés magnésiens mixtes de deux diynes aliphatiques conjugués avec l'acétone au sein du tétrahydrofurane anhydre, nous avons pu obtenir deux alcools diyniques non encore décrits et, par déshydratation, le diynène correspondant à l'un d'eux. Les spectres infrarouges de ces composés ont été déterminés.

Dans le cadre de l'élaboration d'une systématique de rotations magnétiques de liaisons en effet Faraday [1], [2], nous avons été conduits à effectuer la synthèse de quelques diynes, diynols et diynènes aliphatiques *conjugués*. Trois de ces produits n'ayant jamais été décrits, il nous a paru utile d'indiquer leurs propriétés physiques et le mode opératoire que nous avons suivi pour leur préparation.

A. Diynes conjugués. — Ils ont été préparés par la suite de transformations ci-dessous :



(*a*) $CH_2OH-C\equiv C-CH_2OH + SOCl_2 \rightarrow CH_2Cl-C\equiv C-CH_2Cl + SO_2 + H_2O$ (dans C_5H_5N),



(*b*) $CH_2Cl-C\equiv C-CH_2Cl + 3NaNH_2 \rightarrow CH\equiv C-C\equiv CNa + 2NaCl$, (dans NH_3 liq.)



(*c*) $CH\equiv C-C\equiv CNa + XR \rightarrow CH\equiv C-C\equiv C-R + XNa$ (dans NH_3 liq.).

1. *Hexadiyne*-1.3 ($R=C_2H_5$). — *a.* 181 ml de $SOCl_2$ ($É_{760}$ 76°) sont ajoutés en 6 h à un mélange de 90 g de $CH_2OH-C\equiv C-CH_2OH$ et de 150 ml de pyridine séchée sur potasse plongé dans un bain réfrigérant à — 10°, en évitant tout échauffement important grâce à une agitation très énergique. Après une nuit de repos, on ajoute la quantité minimale d'eau glacée nécessaire pour dissoudre le chlorhydrate de pyridine puis on procède en deux fois à une extraction par 200 ml d'éther au total. La phase aqueuse a une forte coloration lie de vin; la solution éthérée est faiblement jaune pâle. Cette solution est séchée sur Na_2SO_4 et soumise à distillation : Rdt 70 %; $É_{13}$ 66°; d_4^{20} 1,2613.

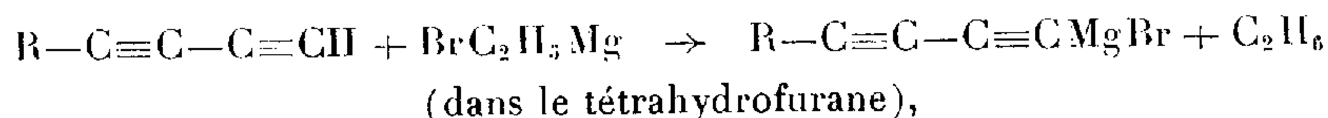
b. et *c.* On introduit 49,5 g de sodium en 50 mn dans 2 l de NH_3 liquide, en présence de 0,5 g de nitrate ferrique hydraté.

La coloration initialement bleu foncé, vire presque instantanément au noir par formation de fer colloïdal. On ajoute ensuite 88 g de dichloro-1.4 butyne-2 en 1 h. On attend 5 mn, puis on verse 113 g d'iodure d'éthyle par fractions de 10 g environ. Après évaporation de la presque totalité de l'ammoniac, on ajoute 200 ml d'éther anhydre et laisse reposer une nuit. On extrait le lendemain à l'éther (5 fois 100 ml), filtre sur un creuset filtrant de porosité G_3 pour éliminer NaCl et NaI; la distillation finale s'effectue en atmosphère de CO_2 sous pression réduite.

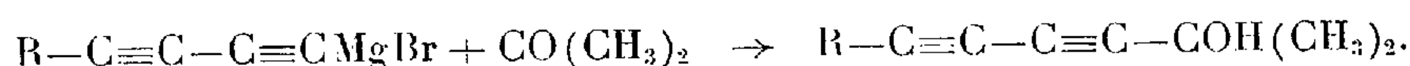
L'hexadiyne-1.3 distille parfaitement incolore à la température de 54° sous la pression de 135 mm (Rdt 48 %); ses constantes physiques sont les suivantes : d_4^{20} 0,7821; n_D^{20} 1,4732.

2. *Octadiyne*-1.3. — Ce produit se prépare selon un mode opératoire identique à celui que nous venons de décrire : l'octadiyne-1.3 obtenu après les traitements habituels présente les constantes suivantes : $É_{73}$ 74°; $É_{47}$ 50°; d_4^{20} 0,8160; n_D^{20} 1,4735; qui, comme celles de l'hexadiyne-1.3 sont en bon accord avec celles obtenues par Armitage et coll. ([3]).

B. Diynols conjugués. — Les réactions utilisées pour leur préparation sont les suivantes :



$$R—C{\equiv}C—C{\equiv}CH + BrC_2H_5Mg \rightarrow R—C{\equiv}C—C{\equiv}CMgBr + C_2H_6$$
(dans le tétrahydrofurane),



$$R—C{\equiv}C—C{\equiv}CMgBr + CO(CH_3)_2 \rightarrow R—C{\equiv}C—C{\equiv}C—COH(CH_3)_2.$$

1. *Méthyl*-2 *octadiyne*-3.5 *ol*-2 ($R = C_2H_5$). — La solution de bromure d'éthylmagnésium se prépare à partir de 6,0 g de magnésium et de 29,0 g de bromure d'éthyle, au sein du tétrahydrofurane anhydre, selon la technique de Normant ([4]). L'addition d'hexadiyne-1.3 au magnésien ainsi obtenu produit un dégagement instantané de microbulles d'éthane. La réaction est immédiate et totale.

On ajoute alors 15 g d'acétone et l'on isole le produit cherché avec un rendement de 62 %.

Analyse : $C_9H_{12}O$, calculé %, C 78,3; H 9,2; trouvé %, C 78,2; H 8,9. $É_{0,6}$ 72°; d_4^{20} 0,8700; n_D^{20} 1,4952.

2. *Méthyl*-2 *décadiyne*-3.5 *ol*-2 ($R = C_4H_9$). — Il s'obtient selon un mode opératoire identique au précédent par action de l'acétone sur le dérivé organomagnésien de l'octadiyne-1.3 (Rdt 69 %).

Analyse : $C_{11}H_{16}O$, calculé %, C 80,4; H 9,8; trouvé %, C 80,5; H 9,8. $É_{0,6}$ 86°; d_4^{20} 0,8973; n_D^{20} 1,4981.

En soumettant les deux alcools précédents au mélange déshydratant de Jones et coll. ($POCl_3$ + pyridine) ([5]), nous avons pu obtenir à l'état pur l'un des deux diynènes attendus. Le second n'a pu être isolé, s'étant polymérisé en cours de distillation.

Méthyl-2 *décadiyne*-3.5 *ène*-1 : $C_4H_9—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C(CH_3){=}CH_2$. — 12 g de $POCl_3$ en solution dans 24 g de pyridine sont additionnés goutte à goutte à une solution de 12 g de méthyl-2 décadiyne-3.5 ol-2 dans 40 g de pyridine. La réaction est fortement exothermique : le milieu se colore en brun foncé. Lorsque le contenu du ballon est revenu à la température ambiante, on le verse avec précaution sur de la glace pilée et l'on soumet la solution aqueuse à des extractions par l'éther. La solution éthérée, qui a une couleur rouge cerise, est séchée sur Na_2SO_4, distillée sous vide en présence d'hydroquinone; le produit cherché est recueilli dans un ballon refroidi à — 70° : il se solidifie à cette température en prenant un

aspect vitreux. Il possède une odeur forte, caractéristique, rappelant celle du géraniol (Rdt 38 %).

Analyse : $C_{11}H_{14}$, calculé %, C 90,4; H 9,7; trouvé %, C 90,3; H 9,6. $É_{13}$ 104°; d_4^{20} 0,8244; n_D^{20} 1,5135.

Remarque. — Le produit, incolore après distillation, est devenu peu à peu rose, puis pourpre, puis de nouveau incolore environ 5 mn après le début du changement de teinte.

La spectrographie infrarouge nous a permis par ailleurs de préciser la position des bandes caractéristiques des liaisons C=C et C≡C présentes dans nos composés : cette étude a pu être effectuée grâce à l'obligeance de Mme Mathis-Noël : nous avons utilisé un spectrographe « Perkin-Elmer » n° 112 à prisme en fluorure de lithium pour une détermination précise des fréquences observées.

Diynols. — La fréquence caractéristique des deux triples liaisons conjuguées des diynols préparés se situe normalement à 2 250 cm^{-1}, mais la bande correspondante n'est probablement pas simple, car elle est dissymétrique et présente un épaulement de faible importance du côté des basses longueurs d'onde (vers 2 230 cm^{-1}).

Diynène. — Dans la région de 1 600 à 2 300 cm^{-1}, trois fréquences caractéristiques ont été observées qui paraissent pouvoir être interprétées de la manière suivante :

2 253 cm^{-1} (C≡C voisin du groupement butyle);
2 237 » (C≡C conjugué avec C≡C et C=C);
1 612 » (C=C conjugué avec C≡C).

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.
(2) F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.
(3) J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1993.
(4) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510 et 1811; 240, 1955, p. 314, 440, 631, 1111 et 1435.
(5) J. C. HAMLET, H. B. HENBEST et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2652.

(*Laboratoires de Chimie Générale et Minérale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

GÉOLOGIE. — *Contribution à la recherche d'une limite entre le Stéphanien et l'Autunien.* Note (*) de M. **André Vandenberghe**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Données fournies par le bassin de la Loire. — Depuis 1954, les Charbonnages de France ont entrepris dans le bassin houiller de Saint-Étienne une très importante campagne de sondages. L'examen détaillé de plus de 40 000 m de carottes, portant, tant sur le Stéphanien moyen ou supérieur que sur l'Autuno-Stéphanien, au sens que donnent à ce terme Mlle J. Doubinger et M. J. de Maistre (1), m'a permis de faire quelques remarques d'ordre général intéressant la stratigraphie du Carbonifère continental.

L'étude paléontologique des échantillons me conduit d'abord à modifier certaines répartitions de faisceaux dans le Stéphanien, telles que les avaient admises MM. P. Pruvost et P. Corsin (2), (3); en particulier, l'examen de la flore fossile que je trouve dans les faisceaux de Beaubrun et de Grüner montre que leurs caractères sont identiques et ne permet pas de les séparer, en plaçant l'un dans le Stéphanien moyen et l'autre dans le Stéphanien supérieur.

Sans insister sur les différences ou les similitudes qui peuvent exister entre les faisceaux de Beaubrun et de Grüner, je peux simplement indiquer que tous deux renferment la flore de l'assise de Saint-Étienne; l'un et l'autre appartiennent donc au « Stéphanien moyen », au sens actuellement admis en France [Stéphanien B de Jongmans et Pruvost (4)].

Au sommet de ce « Stéphanien moyen », on trouve un niveau renfermant de très nombreux fossiles animaux que j'ai signalé dans deux Notes antérieures (5). La présence de limules dans les bassins houillers considérés jusqu'à présent comme limniques et situés à une certaine altitude nous amène à admettre, pour de tels bassins, une situation paléogéographique nettement différente et notamment une altitude moins élevée. Au-dessus de ce niveau, et après une zone d'épaisseur assez faible (faisceau des Littes), on constate une variation très importante, tant dans la sédimentation que dans le peuplement végétal de la région. Le passage de l'assise de Saint-Étienne à l' « Autuno-Stéphanien » est très nettement marqué par une forte diminution du nombre de plantes fossiles et par l'abondance du faciès pélitique dans les sédiments. Je précise que dans l' « Autuno-Stéphanien » de la Loire je n'ai jamais rencontré de plantes ptéridospermées.

De semblables variations floristiques et sédimentologiques sont à signaler dans d'autres bassins français, notamment à Blanzy (6) et pour le sommet de la série de Champclauson dans le Gard (7).

On peut donc préciser qu'à la fin du « Stéphanien moyen », est intervenu un changement important dans les conditions d'érosion et de sédimen-

tation qui a provoqué le dépôt de niveaux de pélites, en même temps que la disparition d'une grande partie de la flore et notamment de toutes les Ptéridospermées. Le début de ce phénomène est marqué sensiblement par le niveau à faune signalé précédemment.

Comparaison avec la série d'Europe centrale. — Les géologues allemands, en particulier F. Beyschlag et von Fritsch ([8]), ainsi que E. von Hoyningen Huene ([9]), ont également signalé, au sommet de ce qu'ils appellent Stéphanien supérieur, la présence d'un niveau à faune fossile abondante. Ceci est à rapprocher du fait que la flore qualifiée d'âge stéphanien supérieur en Allemagne présente les mêmes caractères que la flore appelée stéphanien moyen par les géologues français. De plus, M. W. Remy ([10]) a découvert dans le niveau à faune du sommet du Stéphanien de la région de Halle une limule (*Pringlia fritschi*) qui n'est pas sans analogie avec les limules (*P. demaistrei*) que j'ai moi-même trouvées dans le Stéphanien de la Loire.

D'autre part, la diminution très importante de la quantité de plantes fossiles au-dessus de ce niveau montre que le phénomène dont je signale l'existence au sommet du « Stéphanien moyen » de la Loire est un phénomène général, puisqu'on en trouve les effets également au sommet du « Stéphanien supérieur » de la Saxe. C'est pourquoi on est conduit à invoquer une variation dans les conditions climatiques, sans doute à rapprocher du phénomène que M. H. Erhart a décrit sous le nom de rhexistasie.

Comparaison avec la série d'Asie centrale. — Dans son Ouvrage sur la paléontologie de l'U. R. S. S., Mme Neuburg ([11]) a fait remarquer que, dans les bassins houillers d'Asie centrale, les couches d'Agounov qui marquent le sommet du Stéphanien sont surmontées d'un niveau à faune fossile, très bien connu dans le bassin du Kouznetsk, mais qui est caractérisé par des alternances de faune continentale et de faune marine. Au-dessus de ce niveau, on constate encore une très importante diminution de flore et celle-ci ne réapparaîtra en quantité notable que plus haut. Ceci étend notablement, à l'ensemble de l'hémisphère nord-oriental, les traces du même phénomène.

Conclusion. — Je suis donc amené à établir un synchronisme entre les coupes stratigraphiques du Carbonifère d'U. R. S. S., d'Europe centrale et de la Loire, et à proposer un parallélisme suivant le tableau ci-après.

Si donc le Stéphanien inférieur (Stéphanien A), grâce à une flore caractéristique (flore de Rive-de-Gier), demeure bien partout identique à lui-même, on voit qu'au contraire, le « Stéphanien moyen » des géologues français correspond à ce que les géologues allemands ou soviétiques appellent « Stéphanien supérieur ».

Le sommet de ce « Stéphanien moyen » français est marqué par un niveau à faune qui est considéré, hors de France, comme *la limite des terrains stéphaniens et autuniens.* Il serait l'écho d'un phénomène qui, en France, a fait déborder les lacs autuniens des aires de sédimentation stéphaniennes (inondation autunienne de P. Pruvost).

Loire.	Saxe.	Kouznetsk.
	Autunien supérieur à *Callipteris*	II_2 à *Callipteris*
Autuno-stéphanien	Autunien inférieur à flore pauvre	II_1
Niveau à *P. demaistrei* et *E. pruvosti*	Niveau à *P. fritschi*	Niveau à *Posidoniella* et *Anthracomya*
Stéphanien moyen (B)	Stéphanien supérieur	I_2
Stéphanien inférieur (A)	Stéphanien inférieur	Stéphanien inférieur

Nous pourrions, dans cette optique, diviser l'Autunien français en Autunien inférieur où les plantes fossiles de la famille des Calliptéridées apparaissent très timidement, et en Autunien supérieur caractérisé par l'abondance de ces plantes.

Tout ceci revient à dire qu'une flore caractérisant un Stéphanien C, distincte de celle du Stéphanien B, n'a pu être définie, ni en Europe, ni en Asie et que, dans l'état actuel de nos connaissances, les sudvisions à retenir sont : Autunien supérieur (B) et Autunien inférieur (A); Stéphanien supérieur (B) et Stéphanien inférieur (A).

La limite entre l'Autunien et le Stéphanien serait marquée partout par un niveau à faune qui, en Asie centrale, est alternativement lacustre et marin. Cette limite doit correspondre à un phénomène climatique important, puisqu'il a pu être ressenti dans des points très éloignés du globe. Peut-être n'est-il pas sans intérêt d'ajouter que cette période de l'histoire de la terre correspond dans l'hémisphère sud, à la poussée glaciaire qui a inauguré les formations gondwaniennes [12].

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) J. Doubinger, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. sér., 35, fasc. 1-2, Mém. nº 75, 1956.
(2) P. Pruvost, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1236.
(3) P. Corsin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 117.
(4) *Bull. Soc. géol. Fr.*, LXX (5), 1950, p. 335-344.
(5) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2 mai 1960 (sous presse).
(6) R. Feys et Ch. Gréber, *Rev. Ind. Min.*, juin-juillet 1958.
(7) G. Livet, *Rev. Ind. Min.*, mars-octobre 1943.
(8) *Abh. d. Preuss. Geol. Landesanst.*, 10, Berlin, 1899.
(9) *Freiberger Forschungshefte*, C.93, 1960.
(10) *Monatsberichte d. Deuts. Akad. d. Wiss. Berlin*, Bd. 1, H.5, 1959, p. 299.
(11) *Paleontologia S. S. S. R.*, 12, partie III, fasc. 2, Moscou, 1948, p. 30, *pl.* VI.
(12) P. Pruvost, *La place des formations gondwaniennes dans la stratigraphie générale*, in *Livre Jubilaire du Professeur M. Brouwer*, Amsterdam, 1956.

(*Service Géologie et Gisement des Charbonnages de France.*)

GÉOLOGIE. — *L'accident de Castelnau-de-Médoc sur le flanc sud de l'Anticlinal de Blaye-Listrac (Gironde)*. Note (*) de Mlle **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'accident anticlinal de Blaye-Listrac, classique dans la littérature géologique aquitaine, est essentiellement souligné par des affleurements d'âge éocène, auréolés de formations plus récentes.

L'étude de coupes de forages a permis par ailleurs de déterminer avec quelque précision le prolongement de sa zone axiale en direction de l'océan Atlantique, sous la couverture de terrains quaternaires [1]. Il nous est maintenant donné, grâce, à l'interprétation comparée d'une nouvelle succession sédimentaire obtenue au cours du fonçage d'un puits implanté à Castelnau-de-Médoc, à 28 km au Nord-Est de Bordeaux, de définir certaines particularités structurales intéressant le flanc sud de cet anticlinal.

La coupe stratigraphique de ce forage peut être schématisée en fonction des profondeurs suivantes :

de 0 à 6 m : sables et graviers : *Quaternaire*;
de 6 à 26 m : calcaire et marnes sableuses ou mollasses avec graviers quartzeux à la base : *Oligocène*;
de 26 à 38 m : marnes bariolées finement sableuses et plus calcarifères à la base : *Ludien*;
de 38 à 59 m : calcaires recristallisés, souvent grossiers devenant quartzeux vers le bas : *Lédien*;
de 59 à 125 m : calcaires grossiers ou marneux, devenant sableux à la partie inféinférieure et associés à des grès et à des calcaires sableux : *Lutétien moyen et inférieur*;
de 125 à 135 m : calcaire cristallin grossier : *Lédien*;
de 135 à 165 m : calcaires recristallisés et grossiers : *Lédien et Lutétien*;
de 165 à 225 m : marnes calcaires : *Yprésien*;
de 225 à 235 m : calcaire marneux recristallisé : *Yprésien à Paléocène*.

Si le simple examen de cette succession révèle la traversée d'une zone faillée masquée, dont témoigne le redoublement partiel des terrains éocènes, l'étude approfondie de tous les niveaux reconnus permet de dégager certaines données particulièrement intéressantes :

1° La limite entre Lédien et Ludien révèle une série tronquée. Le calcaire lacustre, qui en Gironde, couronne d'une manière très générale les formations lédiennes, présente, en effet, dans le forage considéré une épaisseur (environ 2 m) très nettement inférieure à la normale. Cet horizon se manifeste dans les coupes de forages voisins sous un faciès marneux avec minces passées calcaires et possède une puissance de l'ordre de 15 m.

2° Les niveaux de base du Lédien manquent. Le caractère transgressif de la mer est seulement indiqué, dans la coupe intéressée, par un faible apport d'éléments détritiques plus grossiers, associé à un remaniement du substratum lutétien. Le plus souvent, c'est un conglomérat typique

qui marque la limite inférieure de l'étage. Il lui fait normalement suite une épaisse série de couches calcaréo-sableuses ou gréseuses qui font totalement défaut à Castelnau.

3° La série lutétienne (de 59 à 125 m) ne semble pas être complète. Habituellement bien caractérisé, le Lutétien supérieur, en particulier, n'est pas représenté, sans qu'il soit possible de préciser s'il a été érodé ou s'il n'a pu se déposer. La même remarque est valable pour les couches de base qui ne correspondent pas à la partie inférieure de l'étage. Celle-ci fait donc également défaut.

4° La série redoublée (de 125 à 165 m) est exactement celle observée dans les couches supérieures du forage (de 40 à 80 m environ) et située de part et d'autre de la limite entre Éocène supérieur et Éocène moyen. Les faciès se présentent avec des épaisseurs propres apparemment conservées et des caractéristiques identiques. Aussi les horizons typiques du Lutétien inférieur n'ont-ils pas été retrouvés au sein de ces couches qui sont en position stratigraphique anormale.

5° Les marnes de l'Yprésien, situées immédiatement sous les horizons lutétiens (à partir de 165 m de profondeur), caractérisent un niveau moyen de l'étage. La partie supérieure est absente. Seuls, quelques éléments lithologiques et certaines formes fossiles remaniées, mélangés à la base des dépôts lutétiens (vers 160 m) semblent témoigner du démantellement des niveaux caractérisant l'Yprésien supérieur, lors de l'avancée des eaux océaniques au début de l'Éocène moyen.

6° Les calcaires localisés à la base de la coupe considérée (de 225 à 235 m) et sur lesquels reposent les marnes yprésiennes, ne montrent eux, aucun indice de contact anormal au niveau de leur limite supérieure.

Par ailleurs, la comparaison de la succession stratigraphique déjà mentionnée avec celles de forages situés plus au Sud (Ludon, Avensan) confirme l'influence de la faille de Castelnau. Celle-ci sépare une zone haute dans laquelle se développe l'anticlinal de Listrac, d'une zone basse qui frange au Nord le synclinal de Bordeaux. Cette faille constamment au cours des temps cénozoïques a été l'un des éléments essentiels du cadre régissant le sens et le volume des apports terrigènes.

En effet, si les formations oligocènes et ludiennes, d'égale épaisseur de part et d'autre de l'accident, sont affectées d'une dénivellation générale de l'ordre de 30 m, les couches éocènes, elles, présentent d'une zone à l'autre un décalage nettement supérieur qui va s'amplifiant jusqu'aux approches du Crétacé. Le rejet au toit du Lutétien, est de l'ordre de 70 m; au sommet de l'Yprésien, il atteint au minimum 130 m. Cette disposition des strates résulte de l'action combinée des phénomènes de ravinement ou de non-dépôt s'exerçant sur la zone haute de Castelnau et du mouvement d'enfoncement continu localisé plus au Sud, dans la zone de Ludon.

La tectogenèse de l'accident de Castelnau, semble ainsi présenter, après une assez longue période de stabilité, une phase initiale de mobilité vers

la fin de l'Yprésien. Au cours de l'Éocène moyen, le phénomène de surrection s'accentue, le flanc sud de l'anticlinal n'étant plus atteint que par les maximums de la transgression océanique.

Avec le début de l'Éocène supérieur, la zone intéressée perd son individualité et participe au mouvement général d'enfoncement que caractérisent, dans tout le Médoc, les couches de cette période. Après un léger rejeu de la faille vers la fin du Lédien, la subsidence s'installe plus franchement dans la région, permettant le dépôt de sédiments néritiques pendant le Ludien, puis l'étalement des premières transgressions oligocènes dont les formations masquent progressivement tout le flanc sud de l'anticlinal de Listrac.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) M. VIGNEAUX, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 950.

(Laboratoire de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.)

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur les calcaires de la Meauffe.* Note de MM. **Pierre Juignet** et **Louis Dangeard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La position stratigraphique de ces calcaires a toujours préoccupé les géologues du massif armoricain. Les recherches entreprises récemment ont montré que cette formation était sûrement d'âge briovérien, et qu'elle était probablement située vers la limite du Briovérien moyen et du Briovérien supérieur.

Les Calcaires de la Meauffe représentent une formation très particulière affleurant au milieu de couches briovériennes (c'est-à-dire antérieures au Cambrien) et recouverte à l'Ouest par les terrains permotriasiques du bassin de Carentan. Leur étude est complexe par suite de leur recristallisation intense et de la multiplicité des accidents tectoniques. Dans son Mémoire sur le Briovérien dans le Nord-Ouest du massif armoricain (1), M. Graindor a mis en évidence les principaux caractères stratigraphiques et tectoniques des calcaires. Il a souligné combien il était difficile de choisir entre un âge cambrien ou plus ancien.

Au cours de l'année 1960, l'un de nous (2) a examiné tous les affleurements existant entre Pont-Hébert et Airel, et une tranchée a été creusée dans la zone de contact entre les calcaires et le Briovérien certain.

Les *faciès oolithiques et pisolithiques* sont répandus dans toute la série.

La présence d'oolithes de taille très variable, accompagnées de pisolithes et même d'oolithes composées, prouve qu'il s'agit, en certaines places, d'éléments demeurés proches du *milieu générateur*. Certains calcaires oolithiques contiennent des loupes d'argile rouge. Il aurait donc existé latéralement une formation argileuse rouge qui aurait été démantelée et aurait fourni les fragments mélangés aux calcaires. Ce faciès passe à des brèches sédimentaires importantes qui, plus loin, sont interstratifiées dans la formation : elles sont formées de morceaux de taille très variable d'un schiste gris et tendre, et aussi de débris de phtanites cimentés par du calcaire oolithique; certaines oolithes ont un noyau de phtanite. Le matériel schisteux a pu être remanié à partir d'une zone très voisine, car on trouve aussi des lits schisteux formant des horizons continus.

Parmi les faciès non calcaires intercalés dans la série, le « Conglomérat d'Amy », qui présente une certaine ressemblance avec du *wildflysch*, nous semble d'une grande importance. Il est formé essentiellement de fragments et de blocs de phtanites qui appartiennent à des horizons différents; on y trouve aussi des morceaux de grès ou de schistes. De volumineux blocs de phtanites (1/10e à 1/3 de mètre cube), grossièrement alignés dans ce conglomérat, évoquent un banc fracturé et disloqué. Le ciment, très riche en petits éclats de phtanites, est un schiste fin de caractère un peu métamorphique présentant des bâtonnets de tourmaline. Il existe au sein de cette formation des lentilles d'un grès blanc friable à ciment phylliteux, contenant des cristaux de tourmaline et de zircon. Cet ensemble conglomératique s'intercale, avec une puissance d'une douzaine de mètres,

entre des bancs de calcaire massif. Des intercalations plus fines (quelques décimètres) sont visibles à la Roque-Genêt; elles sont formées de schistes noirs très riches en matière charbonneuse, accompagnés de petits lits phtanitiques à fragments brisés. Ainsi, il y aurait eu, pendant certaines périodes, un changement brusque et temporaire des caractères de la sédimentation.

Enfin d'autres intercalations, cette fois de nature tectonique, montrent des grès et des schistes argileux avec noyaux étirés d'une roche phtanitique qui évoquent un faciès bien connu dans le Briovérien moyen.

De part et d'autre de la série calcaire, le Briovérien antérieurement reconnu sur la carte géologique, présente quelques faciès particuliers.

Au Nord, sur la rive droite de la Vire, existent des schistes d'un gris cendré, très riches en fragments de phtanites, disposés parfois à la manière de petits lits tronçonnés. Ailleurs, ce sont le plus souvent des schistes beiges ou rosés qui voisinent avec le calcaire. Exceptionnellement, aux Pézerils, le calcaire est en contact mécanique avec une roche andésitique très altérée, à laquelle on pourrait donner le nom de spilite (3). Il est vraisemblable que ces roches volcaniques appartiennent à l'étage d'Erquy (Briovérien inférieur, X^1.) Enfin, à Sainte-Marguerite-d'Elle, affleurent des schistes rosés, accompagnés de lentilles gréseuses contenant des fragments de phtanites.

C'est à La Paumerie, sur la bordure nord du massif, que nous avons fait effectuer une tranchée reliant les affleurements de la série calcaire à ceux des schistes briovériens qui contiennent ici de minces lits de phtanites. Cette coupe a montré clairement un passage progressif des calcaires aux schistes briovériens, passage souligné par une alternance de bancs calcaires et schisteux; de part et d'autre de la coupe, les couches ont même direction (Nord 75° Ouest) et même pendage (55° Sud). Ainsi l'âge briovérien des calcaires de La Meauffe paraît démontré.

Nous pouvons essayer maintenant de retracer l'*histoire de ce bassin de sédimentation* si particulier. La comparaison avec les milieux actuels où se forment les oolithes prouve que le calcaire de La Meauffe représente un dépôt de très faible profondeur dans des eaux agitées; par places, les caractères étaient ceux d'un milieu générateur d'oolithes, ailleurs, ceux d'un lieu d'accumulation par les courants. Il existait latéralement une sédimentation argileuse, comme en témoigne la présence de schistes remaniés; cette sédimentation s'est étendue pour donner des horizons continus au sein du calcaire. L'abondance, dans toute la série, de la matière charbonneuse indique une accumulation d'un type spécial : parfois elle se mêle aux sédiments calcaires, parfois se déposent des schistes charbonneux et des phtanites, mais ce sont de petits lits n'ayant jamais l'importance des Phtanites de Coutances. Le « Conglomérat d'Amy » et les schistes à fragments de phtanites témoignent du démantèlement d'une ride voisine, l'irruption soudaine de ces matériaux détritiques dans le bassin interrompant la sédimentation calcaire. Ce phénomène semble prendre place au cours d'une série d'événements qui sont annoncés par la formation

des brèches monogéniques (calcaires à inclusions d'argile rouge ou de schistes) puis polygéniques (brèches de schistes et de phtanites), ce qui correspondrait aux diverses phases de la surrection d'une cordillière, démantelée progressivement jusqu'au niveau du Briovérien moyen (phtanites et grès). L'érosion de ces reliefs aurait donné naissance à des *sortes de klippes sédimentaires*, intercalés par glissement sous-marin au sein de calcaires formés, par ailleurs, dans un bassin peu profond que limitait la cordillière. Plus tard, les reliefs auraient été soumis à l'érosion par les glaciers (4). Les calcaires de La Meauffe, isolés dans un bassin situé au Nord, n'auraient pas pu être incorporés aux tillites se déposant au Sud sur le bord du continent, ou sur le flanc du géosynclinal. On s'explique pourquoi les tillites de Saint-Germain-d'Ectot ne contiennent pas de calcaire de La Meauffe. Notons que M. J. Graindor avait bien vu la nécessité d'une discordance à la base de la série tillitique.

En définitive, il nous semble que les calcaires de La Meauffe, bien que nettement postérieurs aux phtanites de la Lande des Vardes, possèdent certains caractères qui les rattacheraient au Briovérien moyen (présence de schistes graphiteux, petits lits de phtanites, léger métamorphisme), mais, d'autre part, leur formation précéderait de peu le grand démantèlement générateur des tillites qui marque conventionnellement le début du Briovérien supérieur.

(1) M. J. GRAINDOR, *Mém. Expl. Carte géol. de la France* (*Thèse*, Caen, 1955).

(2) P. JUIGNET, *Diplôme d'Études Supérieures*, Caen, 1960.

(3) Les lames minces de ces roches ont été soumises à l'examen de Mme Jérémine.

(4) L. DANGEARD et M. J. GRAINDOR, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1539.

(Laboratoire de géologie, Faculté des Sciences, Caen.)

GÉOLOGIE. — *Gisements de Vertébrés dans le bassin tertiaire de Syrte (Libye).* Note de MM. **Camille Arambourg** et **Philippe Magnier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Découverts lors des travaux de reconnaissance régionale de la Libye, ces gisements ont été à nouveau explorés dans le cours de décembre 1960, à l'occasion de travaux de géologie de détail ([1]).

Stratigraphie. — 1° *Éocène du Gebel Coquin* ([2]). — Situé le long du parallèle Nord 25° 45′, entre les longitudes Est 17° 50′ et 19° 15′, le Gebel Coquin est formé par la bordure méridionale de l'ensemble Éocène supérieur-Oligocène du bassin tertiaire de Syrte.

La série observable y est la suivante :

1. Calcaires dolomitiques et lumachelles très riches en Huîtres forment la base de cette longue cuesta. Cette série, en réalité épaisse de 50 à 60 m, est attribuable au Lutétien supérieur-base du Priabonien.

2. Des argiles gris vert, intercalées de gypses et niveaux ferrugineux présentant la stratification entrecroisée, forment la partie médiane de la falaise (50 m d'épaisseur). Ces argiles ont livré, dans leur partie supérieure, de nombreux débris de Vertébrés; elles sont attribuées au Priabonien. La densité maximale de ces débris a été trouvée entre les points Est 18° 30′ et 18° 45′.

3. Des grès jaunes entrecroisés ayant environ 30 m d'épaisseur, riches en bois fossiles, reposent en discordance sur la séquence précédente. Ces grès correspondent à l'Oligocène. La discordance fait disparaître, par endroits, les niveaux à Vertébrés.

2° *Oligocène de Zella.* — Situé approximativement en Nord 28° 30′-Est 17° 37′. Ce gisement, dont la stratigraphie est très voisine de celle du Gebel Coquin, a donné une faune intéressante à la base du niveau 3 (paragraphe précédent) attribuable à l'Oligocène et représenté ici par un épais conglomérat fluviatile ou deltaïque ([3]).

3° *Miocène du Gebel Zelten.* — Une très vaste butte-témoin de 80 km de dimension maximale, formée par le Burdigalien laguno-continental couvert et protégé par le calcaire helvétien : tel est le Gebel Zelten (Nord 28° 45′-Est 19° 30′). Le Burdigalien y est formé de sables, grès et argiles dont l'équivalent marin est connu et bien daté plus au Nord dans le Dor Marada. Un niveau de sable y est assez constamment pourvu de débris de Vertébrés que de très vastes surfaces d'épandage permettent de récolter facilement. Le Burdigalien a environ 125 m d'épaisseur et sa couverture de calcaire helvétien, de 20 à 30 m. Des débris de Vertébrés provenant des mêmes niveaux ont été trouvés dans la zone d'affleurements du Burdigalien jusqu'à 100 km au Nord-Ouest du Gebel Zelten.

Paléontologie. — Les restes de Vertébrés recueillis dans les divers gisements confirment les indications de la stratigraphie; ils montrent l'extension vers l'Ouest des gisements de Vertébrés de la vallée du Nil et complètent nos connaissances sur la constitution et l'évolution des faunes continentales africaines au cours du Tertiaire.

1° *Éocène.* — La faune des niveaux supéreiurs du Gebel Coquin correspond à l'horizon à *Barytherium* de Qasr el Sagha en Égypte. Elle comprend en effet de nombreux Poissons : *Pristis fayumensis*; *Myliobatis* sp., *Aetobatis* sp., *Polypterus* sp., divers Siluridés, *Lates* sp; des Reptiles : Tortues palustres, Crocodiliens (*Tomistoma*, *Crocodilus*, *Dyrosaurus*); des Serpents : *Gigantophis* ([4]); enfin des Mammifères parmi lesquels *Barytherium grave* relativement abondants et *Moeritherium Lyonsi* (dont un crâne a été recueilli).

Les niveaux inférieurs de la même coupe, immédiatement superposés aux couches marines à Ostracées, n'ont livré que de rares restes de Squales et des vertèbres de serpent du genre *Pterosphenus* ([5]).

2° *Oligocène.* — Le gisement oligocène de Zella n'affleure que sur une faible surface et n'a fourni que peu d'éléments. Aux restes de *Palæomastodon* antérieurement recueillis, on peut ajouter; *Phiomia Wintoni*, *Megalohyrax palæotherioides*, *Brachyodus* cf. *Gorringei*, avec divers fragments de tortues palustres, Crocodiliens et Sélaciens.

3° *Miocène inférieur.* — C'est l'horizon paléontologique le plus important par son étendue, sa richesse relative et la nouveauté des éléments qu'il a fournis. Ceux-ci comprennent :

1. Des Mammifères. Entre autres : Un Mastodonte trilophodonte de taille intermédiaire entre les *Phiomia* de l'Oligocène et les Trilophodontes eurafricains; un Rhinocéros : *Brachypotherium Snowi*; un grand Amphicyonidé de genre nouveau; un grand Suidé voisin des genres indiens *Tetraconodon* ou *Conohyus*, mais plus primitif encore; des Anthracothéridés, *Hyoboops africanus* et *Brachyodus* sp.; un Velléricorne primitif, au crâne muni de larges expansions latérales, et qui paraît s'inscrire dans l'ascendance des Sivathérinés afro-asiatiques dont il est le plus ancien représentant, etc.

2. Un Oiseau géant, du groupe des Aepyornithidés.

3. Des Reptiles : Tortues palustres et Crocodiliens (*Euthecodon nitriæ*, *Tomistoma* cf. *Dowsoni*, *Crocodilus* sp.). Les Poissons y sont rares, leurs restes se rapportant à des Siluridés et au genre *Lates*.

Cette faune rappelle celle du Miocène inférieur de Moghara en Égypte, mais est peut-être un peu plus ancienne comme tendrait à l'indiquer la présence du Mastodonte précité.

Il est remarquable de constater entre ces trois gisements d'âge différent, la similitude de leurs associations fauniques qui sont l'indice de la constance d'un même biotope. On retrouve à une époque plus récente, au cours du

Villafranchien de toute l'Afrique, une association faunique et par suite un *biotope similaire* à ceux dont il vient d'être question, fait qui confirme la constance déjà soulignée par l'un de nous, des conditions bioécologiques du Continent africain, au cours de l'ère tertiaire.

(1) Travaux conduits sous l'égide de la C. P. T. (L) qui en a autorisé la publication.

(2) La falaise ainsi nommée correspond au Dor el Talha, signalé en 1954 par MM. Bellair, Freulon et Lefranc (*Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1822).

(3) En cours de publication à la Société géologique de France.

(4) D'après Hoffstetter.

(5) D'après Hoffstetter.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

GÉOLOGIE — *Gisements à* Elephas meridionalis *Nesti dans la Province de Grenade* (*Espagne*). Note de M. **Émiliano Aguirre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Cette espèce d'Éléphants du Quaternaire européen était déjà connue en Espagne, en Catalogne et sur le plateau de Nouvelle-Castille (bassin du Tajo et du Guadiana) à Valverde de Calatrava. Dans la dépression de Grenade, on l'avait trouvée au cours des travaux du barrage de Cubillas (Albolote) (1) à plusieurs niveaux, et dans la dépression de Baza, près de Cortes de Baza (2).

En ce dernier lieu, malgré certaines imprécisions, l'on peut être sûr, à mon avis, que toutes les trouvailles proviennent des couches supérieures. Leur discordance sur la formation inférieure moins détritique et caractérisée par un niveau de lignite, reste parfois invisible à cause de la ressemblance des deux faciès et du parallélisme des couches (« paraconformity »); mais elle est ailleurs bien marquée par une vraie discordance angulaire ou par un conglomérat basal qui ravine la formation sous-jacente. C'est dans les couches supérieures qu'on a trouvé, outre l'Éléphant méridional, un Cervidé et un Hippopotame.

A Guadix (dépression reliée à celle de Baza et s'étendant en direction de Grenade) l'on m'a remis une moitié de molaire supérieure (M_1 ou M_2) de la même espèce d'Éléphant. L'on n'est pas d'accord pour le repérage précis du niveau, récemment recherché par MM. Fallot et Fontboté, sur le chemin à côté du Cortijo de la Cueva de la Sabina. En tout cas, c'est le premier point de repère paléontologique pour dater les couches de Guadix, ce qui encourage à poursuivre ces recherches. Il nous semble que le Villafranchien forme une grande partie de ces couches sans qu'on puisse encore en préciser les limites.

Le barrage de Cubillas est établi dans la dépression de Grenade. Des conglomérats, alternant avec des argiles rouges ou avec des limons, ont une épaisseur considérable : là non plus, d'après les données actuelles, on ne peut fixer la limite inférieure du Villafranchien.

On rencontre un faciès différent dans les conglomérats de l'Alhambra (3) situés contre le massif bétique de la Sierra Nevada. L'éléphant méridional n'y a pas été trouvé bien que, dans les cailloutis supérieurs du Monte San Miguel, l'on ait observé *Equus* cf. *mauritanicus*. Or ces dépôts — base difficile à fixer, en tout cas transgressive sur le conglomérat de Jun, du Pliocène moyen-supérieur ? (4) — sont creusés sur 300 m de profondeur par les rivières Darro et Genil.

On trouve une terrasse entre Lachar et Moraleda de Zafayona quelque 20 ou 25 km à l'Ouest de Grenade, à 45-60 m au-dessus du cours du Genil.

Il me semble que ces dépôts pourraient bien correspondre au niveau qui ravine les conglomérats de l'Alhambra et marquer ainsi la limite supérieure chronostratigraphique de notre Villafranchien.

L'*Elephas meridionalis* y est bien représenté : chaque carrière en comporte des restes. J'ai obtenu, outre des pièces isolées, le crâne d'un jeune individu (avec les M_1 et restes de la pièce antérieure) assez mal conservé, à Fuensanta (nouveau village). La trouvaille la plus remarquable est celle d'un squelette de femelle, à deuxième molaire usée et germe de la troisième, à Lâchar (carrière de sable du Cerrillo del Chato). De cet individu, nous possédons le crâne complet bien conservé, avec ses deux incisives, mais non la mâchoire; le bassin complet; plus d'une douzaine de vertèbres; neuf côtes, toutes du côté droit; épaule, humérus, ulna et radium et pied complet du côté droit, c'est-à-dire tout le membre en connexion; d'autres ossements d'extrémités antérieures et postérieures. L'Éléphant est associé à une faune où se trouvent représentés les Bovidés, les Cerfs (*Cervus*, *Capreolus*, etc.), une Gazelle, *Equus* cf. *stenonis* (restes nombreux), un Rhinocéros (probablement *Dicerorhinus etruscus*, représenté seulement par une dent et demie); les Hyènes ont laissé des traces de dents sur les ossements, et des coprolites. Cette terrasse de Lâchar semble pouvoir être considérée, provisoirement, comme cromérienne, et atteindre, tout au plus, le Mindel, ou le Gunz-Mindel; mais elle est peut-être un peu plus ancienne.

D'autre part l'on possède, à Cubillas, l'indice d'une coexistence d'*Elephas meridionalis* et d'*Anancus arvernensis* d'après un renseignement que nous n'avons pu vérifier. Il faut de même noter, à propos de l'*An. arvernensis*, que sa seule présence à Grenade ne suffit pas pour caractériser le Villafranchien. L'*An. arvernensis* trouvé à Alfacar (et probablement on doit y ajouter d'autres trouvailles d'échantillons incomplets à El Fargue et Arenas del Rey) [5] est à la base des formations continentales mio-pliocènes : [argile d'Alfacar, gypse de Pulianas, marnes et calcaires de Güevéjar (série lacustre d'Alfacar); conglomérat transgressif de Jun du Pliocène moyen-supérieur ?] que surmontent les séries pléistocènes avec *El. meridionalis* Nesti : galets transgressifs de la formation de l'Alhambra et conglomérats de Cubillas, Albolote (que je considère comme villafranchiens); terrasse de Lâchar.

(1) C. Sáenz, *Est. Geol.*, 1943.
(2) P. Fallot, L. Solé, G. Colom et P. Birot, *Comptes rendus*, 251, 1950, p. 504.
(3) E. Aguirre, *Est. Geol.*, 1957.
(4) E. Aguirre, *Est. Geol.*, 1958.
(5) F. M. Bergougnioux et F. Crouzel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1450.

(Laboratoire de Géologie de l'Université de Grenade.)

GÉOLOGIE. — *Mise en évidence de charriages dans la « Série d'Akjoujt » (République Islamique de Mauritanie).* Note de MM. **Fernand Tessier René Dars** et **Jean Sougy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le matériel épimétamorphique et azoïque qui constitue l'essentiel de la « Série d'Akjoujt » est charrié sur un autochtone sédimentaire attribuable au Paléozoïque ancien et considéré jusqu'ici comme la base de la « série ». Les granites du type Hajar Dekhen, tenus pour intrusifs, pourraient représenter des fenêtres de socle sous le charriage.

Pour A. Blanchot ([1]) et Th. Monod ([2]), la région s'étendant aux environs d'Akjoujt et d'Atar (Inchiri, Amsaga, Adrar) comporte, Quaternaire mis à part, trois ensembles géologiques : Série de l'Amsaga, Série d'Akjoujt et Paléozoïque. La *Série de l'Amsaga* est un complexe antécambrien très métamorphique, plissé et granitisé; elle joue le rôle de *socle*. La *Série d'Akjoujt*, beaucoup plus homogène et affectée d'un métamorphisme d'épizone serait moins plissée. Elle aurait été localement granitisée et reposerait sur le socle en discordance angulaire. A. Blanchot l'a attribuée avec doute au Birrimien, puis J.-P. Bassot et J. Delpy ([3]) ont proposé d'en faire l'équivalent géosynclinal et métamorphique d'une grande partie du Paléozoïque régional (C 16 *et seq.* de Th. Monod). Le *Paléozoïque* est un ensemble sédimentaire tabulaire considéré ([2]) comme continu, dont la base appartiendrait au Cambro-Ordovicien (formations C 1 à C 19 ou « Complexe de base » et O1 à O4); au-dessus, Gothlandien et Dévonien sont datés. La probabilité d'existence d'Infracambrien ainsi que la réalité de coupures dans le « Complexe de base » sont aussi admises ([4]), ([5]). M. Zimmermann ([6]) notamment divise, par un groupe tillitique, le « Complexe de base » en Infracambrien et Cambrien discordant ([7]).

Nos observations, faites principalement à Irarchen, Guelb el Hadej (Nord d'Araguib) et Afogjane, sont les suivantes :

1° Discordants sur la série de l'Amsaga altérée, viennent 20 à 30 m de matériel sédimentaire indemne de tout métamorphisme : conglomérat, schistes polychromes et phtanitiques, grès, calcaires, tillite (signalée ici pour la première fois) ([8]). Ce matériel est surmonté en apparente concordance par des roches marquées d'un métamorphisme d'épizone : chloritoschistes, roches vertes, séricitoschistes, schistes rouges, quartzites ferrugineux lités ou bréchiques. La répartition du métamorphisme est anormale : la *base* d'un ensemble homogène soumis au métamorphisme ne semble pas devoir être épargnée; si, par impossible, cela était, comment expliquer l'absence de transitions ?

2° Le degré de tectonisation est également très différent. Le matériel épimétamorphique montre : une forte schistosité faisant un angle accusé avec le pendage, des amygdales de carbonates boudinées et forcées à l'intrusion, de grandes complications dans la microtectonique des quartzites ferrugineux. Le matériel sédimentaire, au contraire, est intact, froncé ou ondulé.

3° Au contact entre les deux sortes de matériel s'observent toujours plusieurs mètres d'une roche broyée vert pâle : mylonite *s. l.*, dont le microscope confirme la structure amygdalaire et cataclastique.

4° La mylonite repose sur des termes divers de la séquence sédimentaire : tillite à l'Est du Guelb el Hadej, schistes violacés à Irarchen, calcaires à Afogjane; au contact, les galets de tillite sont cisaillés, les schistes sont froissés et les calcaires deviennent bréchiques.

5° A l'Est d'Akjoujt, la géomorphologie des collines faites de schistes métamorphiques suggère un plongement moyen et généralisé vers l'Ouest-Sud-Ouest, mais ceci est dû à la schistosité et à l'empilement de sortes de petites écailles. En fait les pendages sont faibles, contrastant avec la tectonisation poussée des roches. Dans le détail, on note (Tabrinkout, Afogjane) des redoublements de couches peu compatibles avec une tectonique paisible. L'épaisseur réelle reste faible et les coupes relevées toujours très semblables.

6° Dans la masse de l'épimétamorphique existent des plans de cisaillement subhorizontaux, surmontés de mylonites quartziques et parfois feldspathiques, se suivant sur de grandes distances, et dont les stries s'orientent vers l'Est et le Nord-Est. Ces failles plates semblent déterminer, localement, de petits plateaux géomorphologiquement aberrants (Bou Zegrara, Irarchen, Araguib).

7° L'affleurement du granite des Hajar Dekhen, connu ailleurs dans le socle, est arrondi et surbaissé. Il contient d'abondantes mylonites alignées onduleusement à sa périphérie ([1]) et aussi disposées en minces lames horizontales dans sa partie centrale.

8° Enfin un système de cassures Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest, ayant rejoué postérieurement, complique la compréhension des problèmes.

Conclusions. — Il convient de redéfinir la « Série d'Akjoujt » en distinguant : *a.* un matériel épimétamorphique charrié vers le Nord-Est selon une surface subconcordante jalonnée de mylonites; *b.* un matériel sédimentaire autochtone raboté à son sommet. Le contraste entre les deux matériels incite à envisager un ample charriage plutôt qu'un chevauchement limité. Il est prématuré d'assimiler le matériel charrié au Paléozoïque en l'absence de tout élément de datation ([3]). Nous proposons, sous réserves, de voir dans l'autochtone un équivalent des C 12 à C 16. Ce qu'on sait de l'évolution paléoocéanographique, d'Est en Ouest, de l'autochtone (disposition transgressive et multiplication des lacunes depuis l'Adrar jusqu'à l'Inchiri) n'annonce pas l'indispensable géosynclinal. Celui-ci devait donc se situer plus à l'Ouest, même si son remplissage épimétamorphique était synchronique et si l'assimilation ([3]) au Paléozoïque s'avérait exacte.

Le granite des Hajar Dekhen, ceux du même type et les gneiss associés, peuvent alors représenter des fenêtres de socle, tandis que certains calcaires, situés aux points bas, près d'Akjoujt, pourraient être du sédimentaire autochtone ([9]).

L'érosion de l'essentiel du recouvrement et notamment de son front empêche d'observer ici le contact du charriage avec le Paléozoïque tabulaire. Cependant les plis du Rag Amneker semblent résulter du serrage de la couverture entre le front du charriage et la bordure tabulaire. Vers le Sud, la « Série d'Akjoujt » se rapproche davantage de celle-ci et la complexité des structures intermédiaires s'accroît et se poursuit jusque dans la vallée de la Falémé. Certaines structures faillées de l'Adrar (Oued el Abiod) apparaissent comme des contre-coups lointains de cette tectonique.

A la lumière de ce qui précède, il faudra réétudier les bandes métamorphiques situées à l'Ouest du « Falémien », et ce « Falémien » lui-même, en recherchant d'éventuelles unités tectoniques. Dans un domaine différent, il est possible que nos remarques facilitent la compréhension et la prospection des minéralisations régionales en fer et cuivre.

(1) A. Blanchot, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, Dakar, n° 17, 1955.
(2) Th. Monod, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, Dakar, n° 15, 1952.
(3) J.-P. Bassot et J. Delpy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3206.
(4) R. Dars, J. Sougy et F. Tessier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2312.
(5) R. Dars et J. Sougy, *Coll. Intern. C. N. R. S.*, Paris, 76, 1957, p. 223.
(6) M. Zimmermann, *Int. Geol. Congress*, Copenhague, Section 8, 1960, p. 26.
(7) Le « Complexe de base », très homogène, pourrait, selon nous, être entièrement infracambrien.
(8) A Afogjane, cette tillite est surmontée par des calcaires assimilés (3) au C 16.
(9) Le classique G. el Hadej devient une klippe avec *deux* discontinuités : stratigraphique et tectonique.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Dakar.*)

GÉOLOGIE ET GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Existence d'un cours d'eau d'origine vosgienne, au Pliocène, sur le plateau du Dogger, entre Meuse et Moselle.* Note de M. **Pierre L. Maubeuge**, transmise par M. Maurice Collignon.

A cause de sa nature lithologique, le massif hercynien vosgien donne à tout cours d'eau qui en est issu, des marques indiscutables dans les alluvions. La présence ou l'absence de ces éléments cristallins dans les cours d'eau anciens de la région lorraine précise l'origine du bassin et les relations des rivières entre elles. Cela a été la clé dans la question des connexions du bassin Moselle-Meuse, sujet classique. Il semblait, tant celui-ci a été étudié, que plus rien de nouveau n'est à préciser à ce propos; on va voir ce qu'il en est.

L'absence d'éléments vosgiens dans les alluvions de la Meuse, en amont de Pagny-sur-Meuse a été la preuve de la communication Meuse-Moselle, ces éléments se trouvant seulement en aval. Toutefois, Bleicher (1), jusqu'à sa mort, a nié obstinément cette communication, affirmant qu'on trouvait des galets vosgiens en aval. S'il est vrai qu'aucun placage important ou net ne s'y décèle, ce qui contredit cette position, c'est tout récemment que j'ai trouvé une explication des affirmations de Bleicher. En un seul point il est vrai, au Nord de Greux, près de Domrémy, j'ai observé quelques galets alluviaux siliceux au-dessus de la vallée de la Meuse. Un examen approfondi montre qu'il s'agit de fragments siliceux des « Chailles » oxfordiennes. De telles trouvailles excessivement rares ne modifient en rien les faits admis : absence d'éléments alluviaux vosgiens en amont de Pagny-sur-Meuse.

Si l'on tente de représenter la distribution des alluvions vosgiennes en Lorraine et dans l'Est de la France, ce qu'a fait Bleicher (2), on est frappé, comme lui par un axe de distribution marqué par les limites Epinal-Nancy, Ouest de Pont-à-Mousson, Saint-Mihiel, Verdun; il est Nord-Nord-Ouest-Sud-Sud-Est, joignant les vallées de la Meurthe et de la haute Moselle au bassin de la Meuse en aval de Pagny-sur-Meuse. Si cette carte appelle quelques réserves sur la granulométrie prise en considération, elle nécessite surtout des compléments plus importants dans le sens qu'ils impliquent des conclusions nouvelles. Les réserves portent sur le fait que, près de Nancy, les moyennes terrasses sont en réalité parfois nettement sableuses et non en seuls encailloutis; il existe aussi des hautes terrasses à galets, en bordure de la Moselle, près de Metz lesquelles avaient difficilement échappé aux géologues au début du siècle. Mais ces données sont sans portée générale majeure.

Si je n'ai jamais pu observer de cailloutis vosgiens en hautes terrasses sur la rive droite de la Moselle, sur les buttes témoins bajociennes (quelques présences paraissent toutes accidentelles : apports humains), j'ai pu

confirmer des présences signalées déjà à quelque distance de la Moselle, sur sa rive gauche. Malgré cet éloignement, on pouvait penser que le cours d'eau avait divagué latéralement, et le problème des liaisons des deux bassins Meuse et Moselle n'était pas bouleversé.

Sont confirmés les placages alluviaux signalés par la carte géologique [3] : à hauteur de Metz, à 2 et 3 km de la vallée de la Moselle, sur les hauteurs de Jussy et Rozerieulles (traînées sporadiques); et déjà à 4 km du cours d'eau, un très vaste placage à allure de haute terrasse, au Nord de Gravelotte [3]. Légèrement plus au Nord à 10 km de la vallée, il existe des traînées de galets de Moselle (longtemps j'ai cru à un apport humain d'où la non-figuration sur la feuille de Briey au 50 000e). *Il convient d'y ajouter* des vestiges jamais signalés à 7 km de la vallée, à Amanvillers, mais ici dans les fissures du karst bajocien. Mais surtout, entre Metz et Conflans-Jarny, ce qui porte l'extension latérale par rapport au cours d'eau à presque 20 km à l'Ouest ceux près de Vernéville et entre Petit-Gravelotte et Doncourt. Enfin, des placages importants entre Gorze et Rezonville (10 km de la vallée); puis au Nord et au Sud de Gorze, à 5 km de la vallée et au Nord de Pagny-sur-Moselle à 2 km de la vallée. Ayant levé les cartes géologiques à l'échelle du 20 000e, je puis conclure que les éléments vosgiens sont totalement inconnus sur le plateau du Dogger dès au Nord de la vallée de l'Orne. Par contre, on les trouvera, et les faits sont plus connus [2], sur tout le plateau entre la vallée du Rupt-de-Mad et la terminaison du plateau de Haye près de Nancy (Messein-Ludres); toutefois, ils n'existent pas sur ce plateau du Dogger de Viterne à Sion-Vaudémont, sous le parallè e de Pont-Saint-Vincent. On a vu une autre absence notable, sur les buttes témoins à l'Est de la Moselle au Nord de Pont-à-Mousson.

Quand ces alluvions vosgiennes ne sont pas dans les fissures du karst, elles ont l'allure de terrasses, aux niveaux autour de l'altitude 120 m au-dessus de la Moselle.

La conclusion de ces faits peut se présenter ainsi. A la fin du Tertiaire un cours d'eau, préfiguration du système hydrographique lorrain actuel, coulait vers le Nord, depuis Pont-Saint-Vincent. Il cherchait à joindre ce qui est le tracé actuel de la Moselle au Nord de Metz, en passant non loin de Conflans-Jarny et se rabattait brusquement dans la trouée actuelle de l'Orne; ceci, vu qu'il n'y aucune alluvion vosgienne au Nord de ce cours d'eau. Ce fleuve tertiaire n'a cessé de déplacer son lit vers l'Est, pour tendre à suivre, au début du Quaternaire, le cours actuel de la Moselle entre Nancy et Metz; il s'est alors enfoncé dans le plateau, taillant la vallée que nous connaissons. Toutefois, comme des niveaux très hauts à éléments vosgiens sont connus en bordure du cours de la Meuse, en aval de Pagny-sur-Meuse [4], une branche de cette pré-Moselle (ou pré-Meurthe, ou l'ancêtre de ces deux cours d'eau) allait vers le bassin de la Meuse au Pliocène. La célèbre capture du Val de l'Ane, à hauteur de Toul, n'est qu'un épisode récent au Quaternaire, les eaux de la Moselle retournant

à la voie orientale qui leur était tracée dès le Pliocène. Il est intéressant de noter que ce cours à contre-pendage général, à hauteur de la ligne Toul-Pompey, est de même orientation générale que celui de la pré-Moselle et de l'Orne actuelle au Nord de Metz. Le cours se fait dans une série de terrains de même lithologie. J'aurai à exposer en détail, avec des faits d'observation, les raisons de ce cours obséquent qui paraît rigoureusement déterminé. Au Pliocène et au Quaternaire nous trouvons donc deux écoulements vers le Nord-Est des eaux de la Moselle, au Nord du parallèle de Toul. Je fournirai ultérieurement des faits établissant une très forte présomption quant à un cours obséquent d'une dérivation de la Moselle vers la Meurthe en aval de Nancy, sur le parallèle de Pont-Saint-Vincent.

Pour la première fois en Lorraine, il est donc fourni ici, sur d'autres bases plus rigoureuses que les arguments morphologiques, la preuve de l'existence d'une surface d'érosion pliocène sur le plateau lorrain du Dogger. La présence insolite, réputée comme une énigme [(5), p. 88] du placage alluvial de Gravelotte prend la valeur d'un fait majeur dans cette démonstration.

(1) *Annales de Géographie*, 10, n° 49, 1901, p. 17-26.
(2) *Essai sur l'origine, la nature, la répartition des éléments de destruction des Vosges*, etc., *C. R., VIII*e *Congrès Géol. Int.*, 1900, p. 539-543, *pl.* III.
(3) Thiéry et Gardet, *Feuille de Metz au* 80 000e, 1932.
(4) G. Gardet, *Bull. Soc. Sc. Nancy*, 4e série, 3, 1929, p. 235-277.
(5) Théobald et Gardet, *Bull. Cent. Soc. Hist. Nat. Moselle*, 1935, p. 69-100.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Éricacées. Développement de l'embryon chez le* Calluna vulgaris *Salisb.* Note (*) de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

Le mode de développement de l'embryon est identique chez le *Calluna vulgaris* et chez l'*Erica Tetralix*. Ce fait confirme l'étroite parenté de ces deux espèces dont la distinction est seulement basée sur quelques caractères de morphologie florale.

Le genre *Calluna* fut créé en 1802 par Salisburry pour désigner l'*Erica vulgaris* de Linné qui se distingue des autres Bruyères par son calice pétaloïde plus long que la corolle et sa capsule à déhiscence septicide. Les deux genres *Calluna* et *Erica* sont néanmoins très proches parents l'un de l'autre et tous les systématiciens les rangent dans la même sous-famille et la même tribu. Nous avons voulu vérifier leur parenté au point de vue embryonomique et, connaissant déjà le mode de développement de l'embryon chez l'*Erica Tetralix* L. [1], nous avons fait porter nos recherches sur le *Calluna vulgaris* Salisb.

Le proembryon bicellulaire (*fig.* 1) donne naissance à une tétrade première linéaire en C_2 (*fig.* 2) dont les éléments supérieurs, *cc* et *cd*, issus de *ca*, engendrent une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 3 et 4). La cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire donne seulement naissance à deux (*fig.* 2, 3 et 4), puis trois (*fig.* 5 et 6) éléments superposés qui forment la partie inférieure du suspenseur. Ils ne participent en aucune façon à la construction de l'embryon proprement dit : la Callune appartient donc à la *deuxième période de la classification embryogénique.* L'étage inférieur, *ci*, de la tétrade *seconde* (*fig.* 3, 4 et 5) engendre deux cellules superposées, *n* et *n'*; l'inférieure, *n'*, subit un petit nombre de divisions transversales et forme la partie supérieure du suspenseur, *s* (*fig.* 13 à 20). L'autre élément, *n*, se divise, plus ou moins tôt, en deux éléments juxtaposés (*fig.* 15, 16, 18 et 19) qui sont à l'origine de l'assise calyptrogène (*fig.* 20 et 21). Nous n'avons pas observé ici la division transversale de *n*, comme chez l'*Erica* [1] ou le *Rhododendron* [2], mais la figure 12 permet de supposer que cette division se produit parfois; dans ce cas, l'élément supérieur issu de *n* donnerait seul naissance au primordium de la coiffe, l'inférieur participant à l'édification du suspenseur.

La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade *seconde* (*fig.* 3, 4 et 5) donne naissance à deux (*fig.* 6 à 9) puis à quatre (*fig.* 11) éléments circumaxiaux; puis apparaîssent des cloisons périclines (*fig.* 12 à 17) qui délimitent, vers l'extérieur, le dermatogène, et, vers l'axe, un groupe de quatre cellules qui sont à l'origine des initiales de l'écorce, *iec*, et de celles de la stèle, *icc*, au sommet radiculaire. Ces initiales s'individualisent parfois d'emblée par une cloison oblique (*fig.* 18 à droite, 19 à gauche); souvent aussi, il apparaît

une première cloison horizontale (*fig.* 15 et 16) suivie d'une cloison verticale (*fig.* 18 à gauche, 19 à droite). Ces deux processus se rencontrent également chez les autres Éricacées ([3]), sauf chez le *Vaccinium Myrtillus* L., où nous n'avons jamais vu de cloison oblique.

Par contre, le cas d'une première cloison verticale, fréquemment observé dans cette famille, ne s'est pas présenté chez la Callune. Si ces faits sont confirmés par des recherches ultérieures, ils indiqueraient, ainsi que le fait remarquer R. Souèges ([4]), un plus haut degré de spécialisation chez le *Calluna vulgaris* que chez les autres membres de la famille des Éricacées; la Myrtille serait moins évoluée.

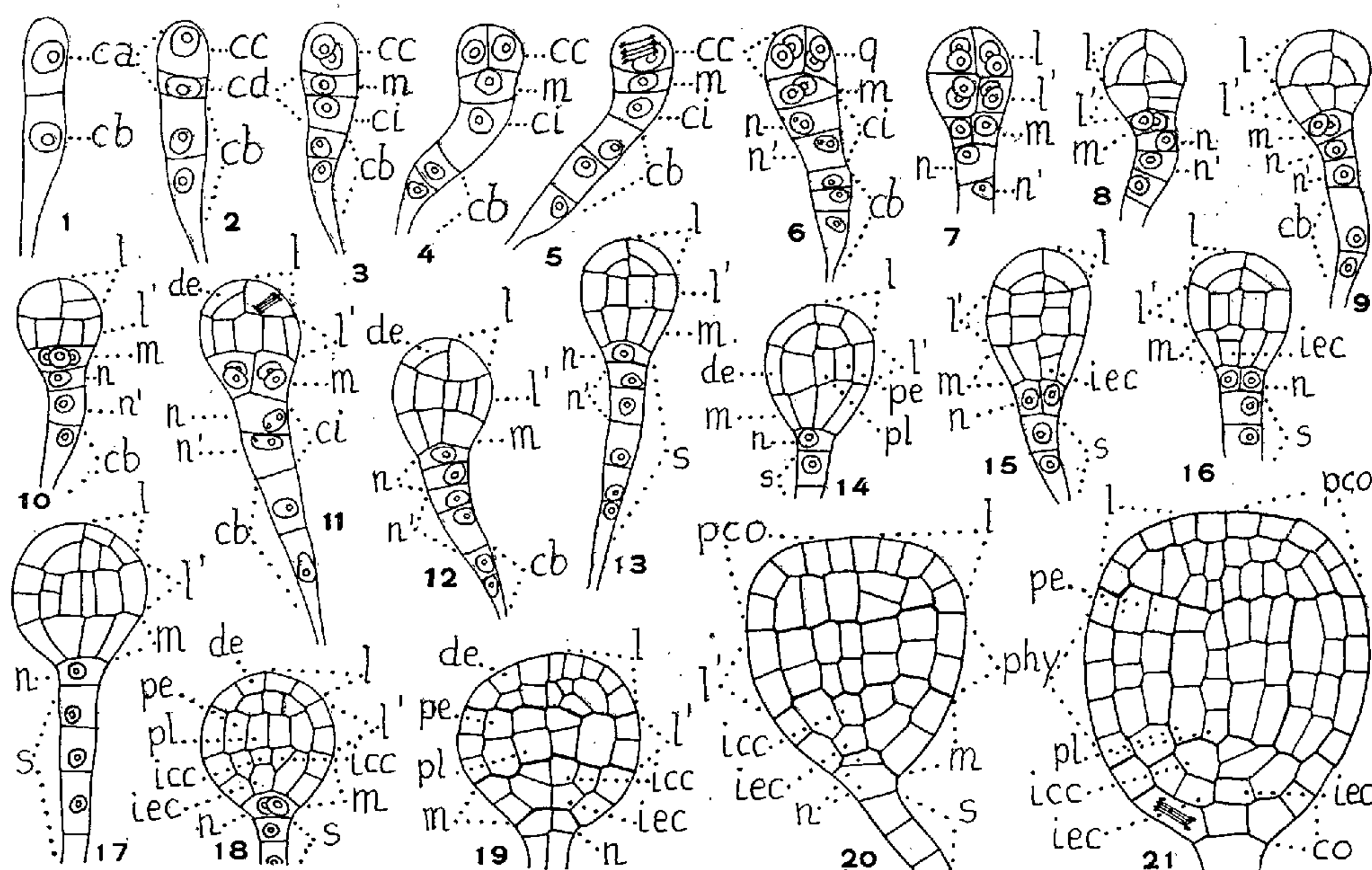


Fig. 1 à 21. — *Calluna vulgaris* Salisb. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules, apicale et basale, du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *m* et *ci*, cellules-filles de *cd*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs qui engendrent la partie cotylée *sensu lato*, *pco*; *l'*, octants inférieurs qui engendrent la région hypocotylée, *phy*; *co*, *coiffe*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *s*, suspenseur; *iec* et *icc*, initiales de l'écorce et de la stèle de la racine. (G × 370.)

L'étage supérieur, *cc*, de la tétrade *seconde* (*fig.* 4) est formé de deux cellules juxtaposées qui se divisent (*fig.* 5) pour former quatre quadrants circumaxiaux, *q* (*fig.* 6), puis deux étages d'octants, *l* et *l'*, (*fig.* 7). Les octants supérieurs, *l*, prennent très généralement des cloisons périclines qui délimitent très tôt le dermatogène (*fig.* 8 à 17, sauf *fig.* 10), comme nous l'avons observé fréquemment chez les Éricacées. Ces octants supérieurs donnent naissance à la partie cotylée *sensu lato*, *pco*. Les octants inférieurs, *l'*, engendrent la région hypocotylée, *phy*; dans cette région, les trois histogènes s'individualisent le plus souvent alors que l'étage ne

comporte encore qu'une seule couche de cellules (*fig.* 11, 12, 14, 16, 17 et 18); parfois, au contraire, des cloisons horizontales apparaissent très tôt (*fig.* 8 et 15).

Ces observations nous conduisent à classer le *Calluna vulgaris* dans la série A′ de la deuxième période de la classification embryogénique, puisque la tétrade seconde est en A_2, et dans le mégarchétype III, dont le *Samolus Valerandi* L. ([5]) est l'archétype, d'après les destinées de la cellule *cd*, fille inférieure de *ca* : $cd = 1/2\ phy + icc + iec + co + s$ (en partie).

Ce mode de développement est exactement celui que R. Souèges ([6]) et nous-même ([1]), ([2]), ([3]) avons décrit chez de nombreuses autres Éricacées appartenant à diverses tribus de cette famille. Il est très satisfaisant de retrouver ainsi le même type embryonomique chez le *Calluna* et chez l'*Erica* qui sont deux genres très voisins, appartenant à la même tribu. Il faudrait procéder à cette vérification sur chaque genre, et même sur chaque espèce, avant de pouvoir affirmer, ce qui nous paraît très vraisemblable à l'heure actuelle, que la famille des Éricacées qui semble tellement hétérogène forme une entité bien réelle au point de vue embryonomique.

(*) Séance du 13 février 1961.
([1]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1711.
([2]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1952.
([3]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 824; 248, 1959, p. 720; 251, 1960, p. 777.
([4]) *Embryogénie et Classification*, 2e fasc., Hermann et Cie, Paris, 1939, p. 70.
([5]) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.
([6]) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 635.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des acides organiques hydrosolubles, non volatils, dans les cotylédons et dans les parties « axiales » de la graine de* Phaseolus vulgaris, *au cours de la germination à l'obscurité.* Note de M. **Robert Dupéron**, présentée par M. Raoul Combes.

Les cotylédons de la graine de Haricot sont relativement riches en acide citrique. Ce dernier est largement utilisé au cours de la germination. Dans l' « axe » des plantules en voie de croissance, les acides organiques, plus particulièrement l'acide malique et l'acide malonique, tendent à s'accumuler.

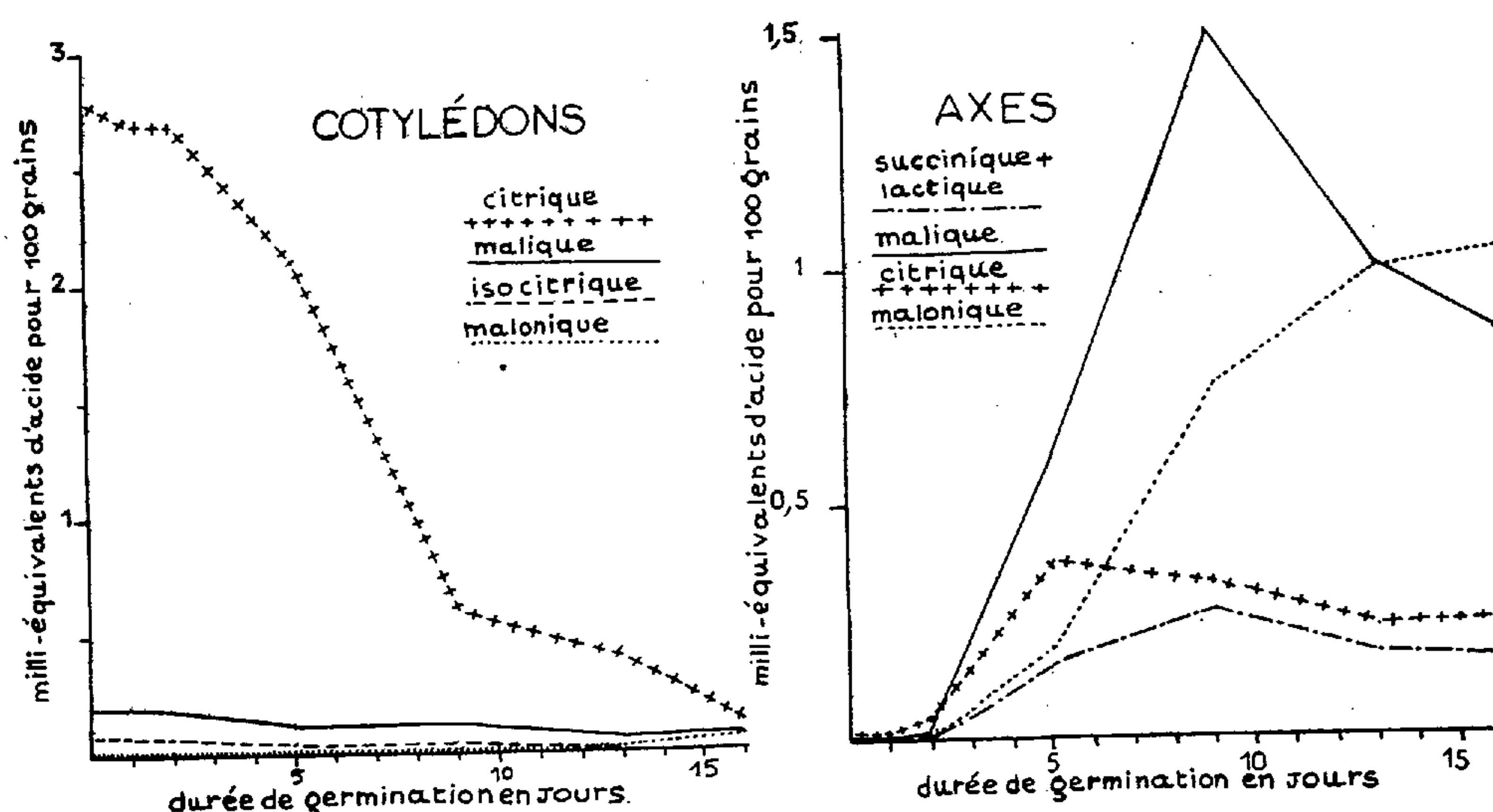
Dans deux Notes préliminaires [1], [2], se rapportant à l'étude des acides organiques hydrosolubles non volatils, contenus dans les semences, nous avons signalé, en particulier, la présence d'une quantité relativement importante d'acide citrique dans la graine de Haricot. Cet acide est largement utilisé lors de la germination tandis que, inversement, l'acide malique peu abondant dans la graine non germée tend à s'accumuler lorsque l'allongement de la plantule devient rapide. Des constatations analogues avaient d'ailleurs été décrites, peu de temps avant, par les auteurs russes Soldatenkov et Mazurova [3]. Toutefois, l'ensemble de ces divers résultats, qui concernent les graines et les plantules *entières*, ne renseigne qu'imparfaitement sur le rôle de ces acides dans la semence en germination. Nous avons donc tenu, dans une seconde série d'expériences, à préciser l'évolution des principaux acides organiques, d'une part dans les cotylédons et, d'autre part, dans les parties « axiales » de la plantule (radicule, hypocotyle, épicotyle), le métabolisme de ces substances risquant d'être profondément différent dans ces deux ensembles.

A cet effet, des graines de *Phaseolus vulgaris* (*Marocains nains-Vilmorin*) sont mises à germer sur papier filtre humide à l'obscurité à + 24°. Après 48 h, les semences sont placées sur un « lit » de graviers de silice pure, irrigué par de l'eau désionisée, à l'obscurité, à la température de + 24°. Dans ces conditions, la croissance des plantules est très active, aboutissant après quelques jours à un étiolement caractérisé. Les prélèvements en vue des analyses sont effectués successivement après 1, 2, 5, 9, 13 et 16 jours de germination (longueurs respectives de la tige, hypocotyle + épicotyle : 0,4, 0,6, 5,5, 15, 20 et 30 cm). Les deux premiers jours correspondent approximativement à ce qu'on peut appeler la *germination au sens strict* (imbibition et « amorce » de la croissance) [Evenari [4]], la suite de la germination étant marquée par la croissance rapide de l' « axe » de la plantule aux dépens des réserves cotylédonnaires.

Techniques de dosage et d'identification des acides organiques hydrosolubles, non volatils. — Les acides organiques, extraits par l'alcool à 80° bouillant, sont libérés de leurs sels (passage sur résine cationique Dowex 50). puis retenus sur une résine anionique faible (Amberlite

I. R. 45). L'élution est ensuite commencée par un fort volume d'ammoniaque à 2 %, puis terminée par une solution de soude N. Après concentration et élimination des cations, les acides sont séparés et dosés par chromatographie de partage sur colonne de gel de silice [5], [6]. Chaque acide est chromatographié ensuite sur papier en vue de son identification. Quelques-uns d'entre eux ont été obtenus à l'état cristallisé [7].

Résultats. — 1° *Acides présents dans les graines non germées.* — (Chaque résultat provient au moins de trois analyses : précision, 10 % dans les cas les plus défavorables.) Les cotylédons sont relativement riches en acide citrique (0,7 à 0,8 % de la matière sèche), l'acide malique est beaucoup moins abondant (0,05 %). Des dosages effectués sur des



lots importants de graines montrent, en outre, la présence de faibles quantités d'acides isocitrique (0,02 %), malonique (0,009 %), succinique, lactique et peut-être oxalique. Trois autres acides n'ont pu être identifiés d'une façon certaine.

2° *Évolution des acides au cours de la germination à l'obscurité* (*fig.*). — *a. Dans les cotylédons.* — Durant les deux premiers jours (« germination au sens strict »), on n'observe que des variations de faible amplitude, peu significatives. D'ailleurs, pendant cette période, les semences perdent un peu d'acide citrique (environ 2 %) et d'acide malique dans le milieu (papier filtre humide). Dans la suite de la germination, les cotylédons s'appauvrissent considérablement en acide citrique (semences non germées : 2,8 méquiv; après 16 jours : 0,11 méquiv, pour 200 cotylédons) et dans une plus faible mesure, en acide malique (semences non germées : 0,19 méquiv; après 16 jours : 0,06 méquiv). L'acide isocitrique, peu abondant, ne peut plus être dosé dès le 9e jour. Enfin, la très faible quantité d'acide malonique demeure à peu près constante durant toute la germi-

nation mais tend néanmoins à s'accroître légèrement dans les derniers jours ([7]).

b. *Dans les parties « axiales » de la plantule* (racine, hypocotyle, épicotyle), le métabolisme des acides organiques est foncièrement différent de celui observé dans les cotylédons.

Pendant la première phase (imbibition, gonflement de la graine), les variations sont peu sensibles mais, déjà, après 48 h, on note une légère augmentation des quantités d'acides citrique, malique et malonique. Dans la suite, cet enrichissement en acides s'accentue. Il se manifeste pour l'acide citrique jusqu'au 5e jour; il est particulièrement marqué pour l'acide malique, jusqu'au 9e jour (de 0,004 à 1,5 méquiv pour 100 « axes ») et pour l'acide malonique il se poursuit jusqu'à la fin de la durée de germination expérimentée (de 0,001 à 1,04 méquiv). Dans les plantules très étiolées à partir du 10e jour, la quantité d'acide malique s'abaissant, l'acide malonique devient alors l'acide organique « fixe » prédominant. Enfin, on observe une augmentation moins accusée du mélange acide succinique-acide lactique (acides élués ensemble par la méthode utilisée; solvant d'élution : chloroforme-butanol tertiaire) jusqu'au 9e jour.

CONCLUSIONS. — 1° Dans les cotylédons, la réserve d'acide citrique est largement utilisée au cours de la germination à l'obscurité. L'acide malique y joue un rôle semblable mais plus secondaire.

2° L'allongement des parties « axiales » de la plantule, aboutissant rapidement à un étiolement caractérisé, s'accompagne d'un enrichissement marqué de ces organes en acides organiques particulièrement en acide malique et en acide malonique. Dans les plantules très étiolées (16e jour), ce dernier devient le plus abondant. Cette accumulation d'acides est susceptible de donner lieu à diverses interprétations. On peut ainsi supposer que les graines de *Phaseolus vulgaris*, en germination, sont capables, comme certaines plantes (Crassulacées, etc.), de synthétiser à l'obscurité des acides organiques et plus spécialement l'acide malique, par « β-carboxylation » de l'acide pyruvique ou de l'acide phosphoénolpyruvique, suivie d'une réduction ([8]). Les premiers résultats d'expériences actuellement en cours, menées avec du $^{14}CO_2$, tendent à confirmer cette manière de voir. Ils seront exposés ultérieurement.

(1) R. DUPÉRON, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 3, 1957, p. 127.
(2) R. DUPÉRON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 298.
(3) C. V. SOLDATENKOV et J. V. MAZUROVA, *Biokhimia*, 21, 1956, p. 573.
(4) M. EVENARI, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 3, 1957, p. 105.
(5) G. JOLCHINE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 481.
(6) J. BOVE et R. RAVEUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 376.
(7) R. DUPÉRON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 260.
(8) *Voir* A. MOYSE, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 3, 1957, p. 1.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur une méthode directe de préparation des esters éthyliques des huiles de chaulmoogra.* Note de Mlle **Marie-Thérèse François** et M. **Jean Pelt**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'alcoolyse acide ou alcaline des huiles et les procédés de combinaison directe des alcools et des acides gras représentent les méthodes classiques d'obtention des esters éthyliques. Elles permettent, en particulier, d'obtenir à partir des huiles de chaulmoogra ou de leurs acides gras, le « chaulmoograte d'éthyle » utilisé en thérapeutique antilépreuse. Mais il apparaît possible de simplifier encore le mode opératoire en mettant à profit la solubilité relativement élevée dans l'éthanol des huiles de chaulmoogra si l'on travaille à une température voisine de celle de l'ébullition.

Il s'agit ici d'un cas particulièrement favorable d'une méthode générale ([1]). Pratiquement les manipulations sont les suivantes : les graines broyées sont introduites dans un appareil offrant la possibilité d'opérer une extraction continue à chaud ([2]) avec la seule différence que le ballon collecteur de la solution huileuse contient de l'éthanol additionné du catalyseur choisi.

Ainsi l'estérification se produit au fur et à mesure du déplacement de l'huile par le solvant de sorte que le miscella reste limpide et homogène, même au cours du refroidissement, ce qui suffit à démontrer que les glycérides, pratiquement insolubles dans l'éthanol froid, ont été intégralement transformés en esters éthyliques. Ceux-ci sont isolés par la méthode classique et leur purification est obtenue par une distillation sous pression réduite, opération rendue nécessaire par la coloration accentuée qui se développe généralement au cours de la préparation. Quant à la solution hydroalcoolique résiduelle, elle sera recueillie en vue de la récupération de l'éthanol qui pourra entrer de nouveau dans le cycle de fabrication et de l'extraction du glycérol, au cas où les tonnages mis en œuvre rendraient celle-ci rentable.

Si l'on admet, enfin, que l'alcoolyse est, comme l'hydrolyse et la saponification, une opération progressive qui provoque sélectivement la libération des chaînes saturées, on peut prévoir la possibilité d'opérer, à l'occasion, un premier fractionnement des esters et l'obtention immédiate de produits offrant une activité antilépreuse améliorée.

Le procédé ainsi décrit permet d'obtenir, par un nombre d'opérations réduites au minimum, les esters éthyliques des huiles de chaulmoogra destinées à l'usage thérapeutique.

([1]) *Procédé de préparation directe des esters d'acides gras à partir des graines oléagineuses*, Brevet français n° 776-88 (C. N. R. S.).

([2]) L'appareil de laboratoire peut se composer de deux cylindres de verre concentriques. Le cylindre intérieur, destiné à recevoir la charge à traiter, porte à sa partie inférieure un disque de verre fritté formant filtre, il est maintenu en place par des pointes soufflées dans la gaine extérieure. Celle-ci s'ajuste par rodage sur le ballon contenant le solvant qui se transforme en miscella de plus en plus concentré; elle supporte à sa partie supérieure un réfrigérant à boules dont le bord inférieur, festonné, permet un arrosage régulier et continu de la masse à épuiser. Les vapeurs de solvant montent dans l'intervalle ménagé entre les deux cylindres, se condensent, puis le solvant traverse le tourteau de haut en bas, en entraînant l'huile à travers le verre fritté. Grâce à ce dispositif la température à laquelle l'extraction se poursuit est très voisine de celle de l'ébullition du solvant, permettant l'épuisement de la matière première, en raison de sa solubilité accrue dans les conditions de l'opération.

(Faculté de Pharmacie, Nancy.)

ENTOMOLOGIE. — *La reconnaissance du sexe chez les* Projapygidæ (Insecta, diplura). Note (*) de M. **Jean Pagès**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En 1899 O.F. Cook ([1]) décrit *Projapyx stylifer* du Libéria, Diploure à cerques plurisegmentés donc voisin des *Campodeidæ* mais ayant l'allure d'un jeune stade de *Japygidæ*; il crée pour le classer la famille des *Projapygidæ*. Une controverse s'élève aussitôt entre les entomologistes au sujet de la validité de cette famille; certains, se fondant en particulier sur le fait que les Dermaptères ont des larves à cerques plurisegmentés, font des Projapygidés des larves de Japygidés; d'autres considèrent ces deux familles comme des entités bien distinctes et c'est leur opinion qui a finalement prévalu. Actuellement, on s'accorde à ranger tous les Diploures à cerques plurisegmentés dans un sous-ordre des *Rhabdura*, comprenant, outre les *Projapygidæ*, les familles des *Anajapygidæ*, *Campodeidæ* et *Procampodeidæ* ([2]).

On a décrit une trentaine d'espèces de *Projapygidæ*, réparties entre les deux genres *Projapyx* et *Symphylurinus* qui se rencontrent dans l'humus surtout en Afrique et dans toute l'Amérique, du Sud des États-Unis à l'Argentine; trois ou quatre espèces ont été décrites d'Asie et d'Australie.

Dans ces diagnoses, on ne trouve mention d'aucun critère permettant de distinguer les sexes. Certains individus montrant sur les antennes des soies très modifiées par rapport aux phanères habituels, ou encore des épines sur la face interne des cerques, on en a conclu, par analogie avec ce qui existe dans d'autres groupes d'Arthropodes, qu'il s'agissait là de caractères sexuels secondaires propres aux mâles; rien cependant n'indique que cette conclusion ait été contrôlée par l'examen des papilles génitales; les représentations qui en sont données par les auteurs ne montrent en tous cas aucune différence entre mâles et femelles.

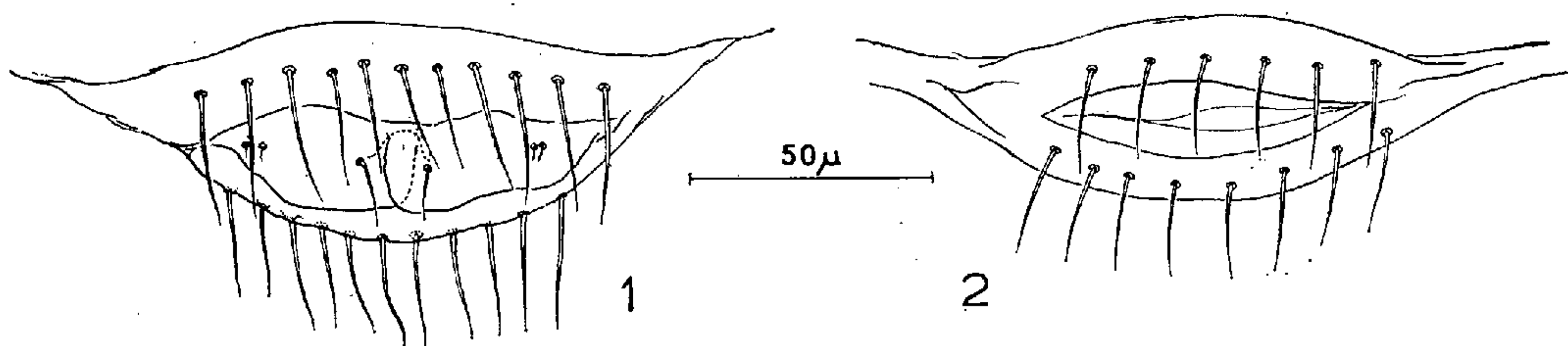
D'ailleurs, on doit remarquer que bien des espèces de l'un ou l'autre genre ne sont décrites que d'après des individus soit « femelles », soit « juvéniles » ou encore d'après des exemplaires dont le sexe n'est pas indiqué. En fait cela signifie seulement qu'aucun caractère sexuel secondaire n'a pu être observé. Le cas est particulièrement net pour les trois espèces de *Projapyx* dont F. Silvestri ([3]) donne la description en 1936 : seul le mâle de *P. stylifer* C. qui présente une modification des soies du deuxième article antennaire serait connu; les diagnoses de *P. congruens* S. et *P. brasiliensis* S. sont basées sur des individus qui seraient femelles car pourvus d'antennes normales.

Grâce à l'obligeance de nombreux naturalistes, j'ai pu étudier un assez grand nombre de représentants des deux genres connus de Projapygidés. L'étude minutieuse de ce matériel m'a permis de mettre en évidence une

différence entre les papilles génitales des mâles et des femelles qui permet de reconnaître à coup sûr le sexe de l'individu examiné.

Cette possibilité de distinguer les sexes facilitera l'étude précise de l'évolution des caractères sexuels secondaires au sein de la famille et vraisemblablement de distinguer différentes lignées évolutives, actuellement fort peu évidentes.

Il serait faux en effet de supposer que tous les mâles de Projapygidés possèdent des caractères sexuels secondaires et que toutes les femelles en sont dépourvues. Déjà, F. Silvestri (*loc. cit.*) signale chez son *Symphylurinus discretus* la présence d'épines sur la face interne des cerques des femelles et des mâles, ces derniers ayant en plus des soies modifiées aux antennes. J'ai moi-même pu démontrer (³) que, chez *Projapyx eburneus* Paulian et Delamare-Deboutteville, les individus des deux sexes sont semblables et ne montrent aucun caractère sexuel secondaire décelable;



Papilles génitales de *Projapygidæ*, genre *Symphylurinus*, légèrement schématisées.
1, femelle; 2, mâle.

chez *P. jeanneli* Delamare-Deboutteville, la femelle possède des soies épaissies sur le dixième urotergite alors qu'elles sont simples chez le mâle, qui montre en outre une fossette à l'angle distal antérieur du troisième article antennaire, sans aucune modification des soies avoisinantes.

Je donne ci-dessous la description d'un type généralisé de papille génitale pour chacun des sexes.

Papille génitale mâle. — Située entre les huitième et neuvième urites; elle a la forme d'un mamelon assez peu saillant, étiré dans le sens transversal. Autour de son extrémité distale, des soies assez régulièrement espacées; l'intervalle séparant, de chaque côté, les deux phanères les plus latéraux étant plus grand que les autres, il est possible de distinguer des soies antérieures et postérieures à l'orifice génital. Celui-ci est très vaste, fermé par une membrane très fine, fendue transversalement en son milieu.

Papille génitale femelle. — Superficiellement identique à celle du mâle : mamelon étiré dans le sens transversal, couronné de soies assez longues. L'espace central, correspondant à l'orifice génital du mâle, est occupé par deux lames hyalines affrontées sur la ligne médiane et à bord libre arrondi. Chacune porte une ou deux soies près du bord interne et deux minuscules phanères dans chaque angle latéral proximal, bien visibles sur

une papille parfaitement évaginée. Le petit gonopore médian s'ouvre à la base des deux lames hyalines.

Ainsi qu'on s'en rendra compte par l'examen des figures au trait données ci-contre la différence essentielle, entre les aspects présentés par les papilles génitales des deux sexes, réside en ce que chez la femelle il y a deux lames hyalines munies de phanères au centre de la couronne de soie, commune aux deux sexes.

L'observation de la papille génitale femelle des *Projapygidæ* se révèle donc particulièrement intéressante puisqu'elle permet de reconnaître à coup sûr le sexe de l'individu examiné; je me propose ultérieurement de comparer entre elles les papilles femelles dans les différentes familles de *Rhabdura* et d'en esquisser une interprétation phylogénique.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) O. F. Cook, *Proc. ent. Soc. Washington*, 4, 1899, p. 222-229.

(2) J. Pagès, *Trav. Lab. Zool. Dijon*, n° 26, 1959, 27 pages.

(3) F. Silvestri, *Boll. Lab. Zool. gen. agr. Portici*, 30, 1936, p. 41-74.

(4) J. Pagès, *Bull. Mus. nat. Hist. nat. Paris*, 25, 1953, p. 489-494.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

EMBRYOLOGIE. — *Formation du système nerveux et torsion chez* Lymnæa stagnalis *L.* (*Mollusque Gastéropode*). Note (*) de M. **Jean Régondaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'organogenèse des centres nerveux montre une dyssymétrie précoce des branches de la commissure viscérale due à la torsion qui est ici incomplète. La concentration ultérieure des ganglions dans la région céphalique entraîne une régularisation. Les données embryologiques conduisent à réviser certaines conceptions sur l'homologation des ganglions viscéraux et sur l'origine de l'euthyneurie chez les Pulmonés.

Les arguments tirés de l'étude du développement embryonnaire de *Lymnæa stagnalis* conduisent à réviser certaines interprétations classiques concernant l'organisation des Pulmonés Basommatophores. Dans une première Communication ([1]), j'ai résumé mes observations sur l'origine et l'évolution de la cavité pulmonaire. La présente Note est consacrée à l'organogenèse du système nerveux et à l'influence de la torsion qui se produit pendant sa formation. On sait que, chez les Prosobranches, une des conséquences de la torsion est la disposition *streptoneure* de la commissure viscérale.

Le système nerveux de la Limnée est *euthyneure*. Les centres sont rassemblés en un collier péri-œsophagien, situé juste en arrière du bulbe buccal. Ils comprennent les trois paires de ganglions à peu près symétriques : cérébroïdes, pédieux et pleuraux, dont les éléments, réunis par des connectifs, dessinent de chaque côté un triangle latéral classique. Les premiers sont unis au-dessus de l'œsophage par la commissure cérébroïde, les pédieux par des commissures pédieuses sous l'œsophage et les pleuraux par la commissure viscérale très courte, passant également sous l'œsophage et présentant trois masses ganglionnaires distinctes dont les homologies avec les ganglions des Streptoneures sont diversement envisagées par les auteurs ainsi que l'origine de l'euthyneurie. La discussion de ces diverses interprétations trouvera place dans un Mémoire en préparation ([2]). Je me bornerai à résumer ici les observations et les conclusions essentielles.

L'embryon de *L. stagnalis*, au stade post-trochophorien, montre l'origine des ganglions cérébroïdes et pédieux. Ils proviennent d'une prolifération vers la profondeur des cellules ectodermiques. L'ébauche des cérébroïdes se rencontre sous les plaques céphaliques, les pédieux se forment sous l'épithélium des flancs, dans la région pédieuse antérieure.

Au stade correspondant à une jeune larve véligère, les ganglions cérébroïdes sont réunis par une commissure dorsale, située en avant de l'ébauche du bulbe buccal, donc dans une position très antérieure. Un connectif latéral unit aussi chaque cérébroïde au ganglion pédieux du même côté. Les ganglions pleuraux sont encore mal individualisés mais ils se prolongent vers la masse viscérale par la poussée de deux cordons.

Celui de droite est assez long et atteint le niveau du bord antérieur de l'enfoncement que j'ai décrit précédemment ([1]) comme première ébauche de la cavité pulmonaire, tandis que du côté gauche, le cordon est beaucoup plus court. La commissure viscérale n'est pas encore complète.

Lorsque la torsion commence, le collier nerveux est achevé. Les ganglions pédieux sont unis par une commissure ventrale. Les triangles latéraux ont une position très antérieure. Dans chaque aire céphalique, entre le bord du velum et la base du tentacule qui commence à faire saillie, une invagination de l'ectoderme ébauche le « tube cérébral » qui formera le lobe latéral accessoire de Pelseneer, accolé au ganglion cérébroïde. La commissure viscérale s'est aussi achevée par réunion de ses deux branches sous l'œsophage; mais ces deux branches présentent une intéressante dyssymétrie, entraînée par le mouvement de torsion que subit la masse viscérale. La branche droite est remontée vers le côté dorsal. Elle présente un renflement de cellules ganglionnaires dont les prolongements rejoignent l'ébauche de l'osphradium qui est apparue sur le bord antéro-dorsal de l'invagination pulmonaire. La branche issue du ganglion pleural gauche s'infléchit au contraire vers la face ventrale. Elle est plus courte que la droite et aboutit à une masse ganglionnaire bilobée qui rejoint obliquement sous l'œsophage, la branche droite.

A un stade plus avancé, la différenciation du système nerveux se poursuit. A l'extrémité de la branche droite, supérieure, de la commissure viscérale, le gros ganglion, relié à l'osphradium me paraît correspondre au ganglion *supra-intestinal* des Streptoneures. En avant de lui, un petit renflement ganglionnaire apparaît sur la branche droite. Il pourrait être l'équivalent du *pariétal droit* des Euthyneures primitifs. Il devient indistinct par la suite. Du côté gauche se forme un nouveau renflement important, en rapport avec l'innervation du bord gauche du manteau qui s'étend au-dessus de la cavité supra-nucale. Il constituera le ganglion *pariétal gauche*.

Quant aux deux ganglions coalescents qui relient obliquement, sous l'œsophage, les deux branches de la commissure viscérale, ils prennent l'aspect d'une masse unique. Celle-ci correspondrait à la réunion du ganglion *infra-intestinal* et du ganglion *abdominal* des Streptoneures, d'après leurs territoires respectifs d'innervation : le pavillon respiratoire et le bord du manteau amené à droite par la torsion, pour le premier et les viscères, pour le second.

Ainsi se constituent les trois ganglions de la commissure viscérale signalés chez l'adulte. Leur origine et les territoires qu'ils innervent renseignent sur leur signification. Soit de gauche à droite : (*a*) pariétal gauche; (*b*) infra-intestinal et abdominal fusionnés; (*c*) supra-intestinal et pariétal, vestigial. Parmi les diverses interprétations proposées, celle-ci se rapproche le plus de la conception de Bargmann ([2]) établie d'après l'anatomie comparée des centres nerveux des Pulmonés.

Il est important de souligner qu'à ce stade encore, la commissure viscérale présente une obliquité qui paraît bien due à la torsion caractéristique, mais en fait incomplète, que présente la Limnée. La croissance ultérieure de la masse viscérale et l'élongation du céphalopodium ont pour conséquence le retrait de la commissure viscérale hors du champ soumis à la torsion. Ne s'allongeant guère, tandis que le reste du corps s'accroît, elle régularise progressivement sa position et les trois ganglions se trouvent rapprochés de ceux des triangles latéraux qui, par suite du développement du bulbe buccal, émigrent vers l'arrière à la place définitive du collier péri-œsophagien.

Un vestige de l'obliquité temporaire de la commissure viscérale subsiste, comme l'a remarqué Brisson ([4]), dans la position dyssymétrique des muscles rétracteurs du bulbe chez l'adulte : le faisceau droit, chez les formes dextres comme la limnée, passe *au-dessous* de la commissure viscérale et le faisceau gauche, *au-dessus*. J'ai constaté que ces faisceaux musculaires se formaient précisément lorsque la boucle de la commissure viscérale était encore très oblique.

Je suis donc amené à conclure que l'euthyneurie, qui ne souffre que de rares exceptions chez les Pulmonés (quelques espèces du genre archaïque *Chilina*), ne résulte pas d'un processus de détorsion secondaire invoqué par divers auteurs. Comme je l'ai observé chez *Lymnæa stagnalis*, la torsion est réelle mais incomplète. Elle entraîne un déplacement typique et une dyssymétrie de la commissure viscérale. La régularisation ultérieure paraît due à un ralentissement de la croissance de cette commissure par rapport au reste du corps, ce qui équivaut en fait à un raccourcissement conduisant à la concentration des ganglions dans la tête. Par là, cette évolution ontogénique constitue un exemple de la tendance à la « cérébralisation ».

(*) Séance du 13 février 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 179.
(2) *Bull. Biol. France-Belg.* (sous presse).
(3) *J. Linn. Soc. Zool.*, London, 37, 1930, p. 1-59.
(4) *Bull. Soc. Zool. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIOLOGIE. — *Conjugaison des acides biliaires par le foie de Rat perfusé.* Note (*) de MM. **Jacques Vanlerenberghe, François Guerrin** et **Gérard Milbled**, présentée par M. Léon Binet.

Depuis que Bloch, Berg et Rittenberg ont démontré que le cholestérol (marqué au deutérium) se transforme en acide cholique, de nombreux biochimistes ont cherché à préciser les différentes étapes du passage de l'acétate aux sels biliaires.

La conjugaison de l'acide cholique avec la taurine ou le glycocolle est un phénomène quasi constant, mais à notre connaissance aucune expérience ne permet d'affirmer que cette conjugaison se fasse, chez l'animal entier, au niveau du foie.

Par contre, de nombreux travaux sur coupes de foie et homogénats hépatiques ont été réalisés par Bremer, Elliott, Siperstein ([1]). Dans toutes ces recherches l'incubation d'acide cholique et de taurine avec certaines fractions cellulaires hépatiques aboutit à la formation d'acide taurocholique, avec un stade intermédiaire cholyl-Co-A. Il paraît bien établi que l'enzyme responsable de la conjugaison se trouve dans les microsomes du foie et que l'adénosine triphosphate joue le rôle d'activateur.

Il nous a semblé que la technique de perfusion du foie de Rat pouvait permettre d'étudier, sous un angle nouveau, la conjugaison hépatique des acides biliaires. Dans une Note précédente ([2]) nous avons montré que la bile émise par un foie de Rat perfusé était beaucoup moins riche en acides biliaires que celle émise par un animal entier, surtout en ce qui concerne le taurocholate.

Cette différence de concentration pouvait être due à un apport insuffisant de matériaux servant à l'élaboration des acides biliaires. C'est pourquoi nous avons réalisé des perfusions de foie de Rat, en ajoutant de façon continue de l'acide cholique dans le milieu de perfusion.

Méthodes expérimentales. — 1. *Perfusion du foie.* — Elle est réalisée selon une technique dérivée de celle de R.W. Brauer, R.L. Pessoti et P. Pizzolato ([3]). Le foie est complètement séparé de l'organisme et est irrigué par la veine porte sous une pression constante d'environ 20 cm d'eau ([4]). La bile est recueillie dans de petits tubes gradués pendant 6 périodes consécutives de 30 mn.

2. *Infusion d'acide cholique.* — Elle est réalisée au moyen d'une seringue à mouvement continu, (Perfusor Braun) et consiste en l'injection d'une solution aqueuse d'acide cholique sous forme de cholate de sodium. L'infusion continu commence dès qu'on recueille la bile.

Deux séries expérimentales ont été mises en œuvre, l'une avec infusion de 1 mg/h d'acide cholique, l'autre avec 2 mg/h.

3. *Dosage des acides biliaires.* — La bile est immédiatement traitée par l'éthanol absolu et le surnageant est soumis à l'électrophorèse sur papier (450 V environ). La révélation se fait au moyen de l'acide phosphomolybdique. Nous avons montré [5] que cette méthode permet de séparer de façon satisfaisante les différents acides biliaires et en particulier les acides cholique, taurocholique et glycocholique.

TABLEAU I.

Concentration de l'acide taurocholique dans la bile
(moyennes de cinq expériences par type d'essai).

N° des échantillons...	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Rat entier	12 220	11 030	9 240	9 060	7 920	7 980
Foie perfusé	5 470	2 730	2 390	1 460	1 400	1 032
Perfusé + 1 mg/h de cholate...	3 470	2 830	2 760	2 620	2 240	2 770
Perfusé + 2 mg/h de cholate...	5 940	5 260	4 210	4 190	4 470	4 920

TABLEAU II.

Concentration de l'acide glycocholique dans la bile
(mêmes expériences que pour le tableau I).

N° des échantillons...	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Rat entier	4 280	3 800	3 060	3 060	2 580	2 600
Foie perfusé	5 050	2 610	1 640	1 250	1 020	755
Perfusé + 1 mg/h de cholate...	2 810	1 840	1 450	1 570	1 190	1 310
Perfusé + 2 mg/h de cholate...	1 680	1 240	740	604	770	800

Du point de vue quantitatif, nous nous sommes limités à un enregistrement photométrique des taches colorées sans réaliser de dosages photométriques après élution.

Les pics de l'enregistrement sont ensuite surfacés (planimètre de Ott) et les résultats exprimés en unités arbitraires.

RÉSULTATS. — Nos résultats sont groupés dans les tableaux I et II. On observe que le foie perfusé émet une bile beaucoup plus pauvre en acides biliaires que celle de l'animal entier. La différence est surtout marquée en ce qui concerne l'acide taurocholique.

L'infusion continue de cholate permet d'enrichir la bile en acide taurocholique; ce résultat est déjà net avec une infusion de 1 mg de cholate par heure. Par contre, la formation d'acide glycocholique ne semble guère influencée par l'injection de cholate.

Nous n'avons pas observé dans ces essais d'augmentation biliaire de l'acide cholique non conjugué.

CONCLUSIONS. — Les résultats obtenus démontrent que le foie de Rat perfusé, complètement séparé de l'organisme peut assurer la conjugaison de l'acide cholique avec la taurine.

La préparation a des réserves suffisantes en taurine mais insuffisantes en acide cholique ou précurseurs, ce qui entraîne un déficit dans l'excrétion de l'acide taurocholique. Ce déficit est partiellement compensé par l'infusion d'acide cholique dans le milieu de perfusion.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) S. BERGSTÖM et U. GLOOR, *Acta chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1373-1377; R. W. BRAUER, *Liver Function*, American Institute of Biological Sciences, 1958; J. BREMER, *Acta chem. Scand.*, 9, 1955, p. 268-271; J. BREMER, *Acta chem. Scand.*, 9, 1955, p. 683-688; J. BREMER et U. GLOOR, *Acta chem. Scand.*, 9, 1955, p. 689-698; W. H. ELLIOTT, *Biochem. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 440-441; W. H. ELLIOTT, *Biochem J.*, 62, 1956, p. 427-433; W. H. ELLIOTT, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 433-436; M. D. SIPERSTEIN et A. W. MURRAY, *Science*, 123, 1956, p. 377-378; J. WARTER et P. METAIS, *Congrès international de la fonction biliaire*, Masson, Paris, 1958.

(2) J. VANLERENBERGHE, F. GUERRIN et G. MILBLED, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1240-1243.

(3) R. W. BRAUER, R. L. PESSOTI et P. PIZZOLATO, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 78, 1951, p. 174-181.

(4) J. VANLERENBERGHE, *Étude de l'intervention de quelques facteurs enzymatiques dans la cholérèse* (*recherches sur le foie de Rat perfusé*), *Thèse Doctorat ès sciences*, Lille, 1958 (on y trouvera la description complète de l'appareillage et de la technique utilisés).

(5) G. BISERTE, J. VANLERENBERGHE et F. GUERRIN, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 618-621.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Lille.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Comparaison de l'amplitude des potentiels évoqués au niveau du centre médian par une stimulation lumineuse chez le Chat « cerveau isolé » et le Chat « médiopontin prétrigéminal ».* Note (*) de MM. **Michel Meulders** et **Jean Massion**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez le Chat éveillé curarisé, le cortex cérébral peut exercer, ainsi que nous l'avons montré ([1]), ([2]), une inhibition du type tonique sur l'activité évoquée dans le centre médian du thalamus par stimulation somatique, visuelle ou auditive. Toutefois, ces expériences ne nous ont pas permis d'attribuer plus particulièrement le phénomène d'inhibition observé à une aire déterminée du cortex cérébral et nous n'avons pas été capables de décider si ces effets résultaient d'une action réflexe due à des afférences sensorielles spécifiques, telles que celles apportées par la voie lemniscale ([3]).

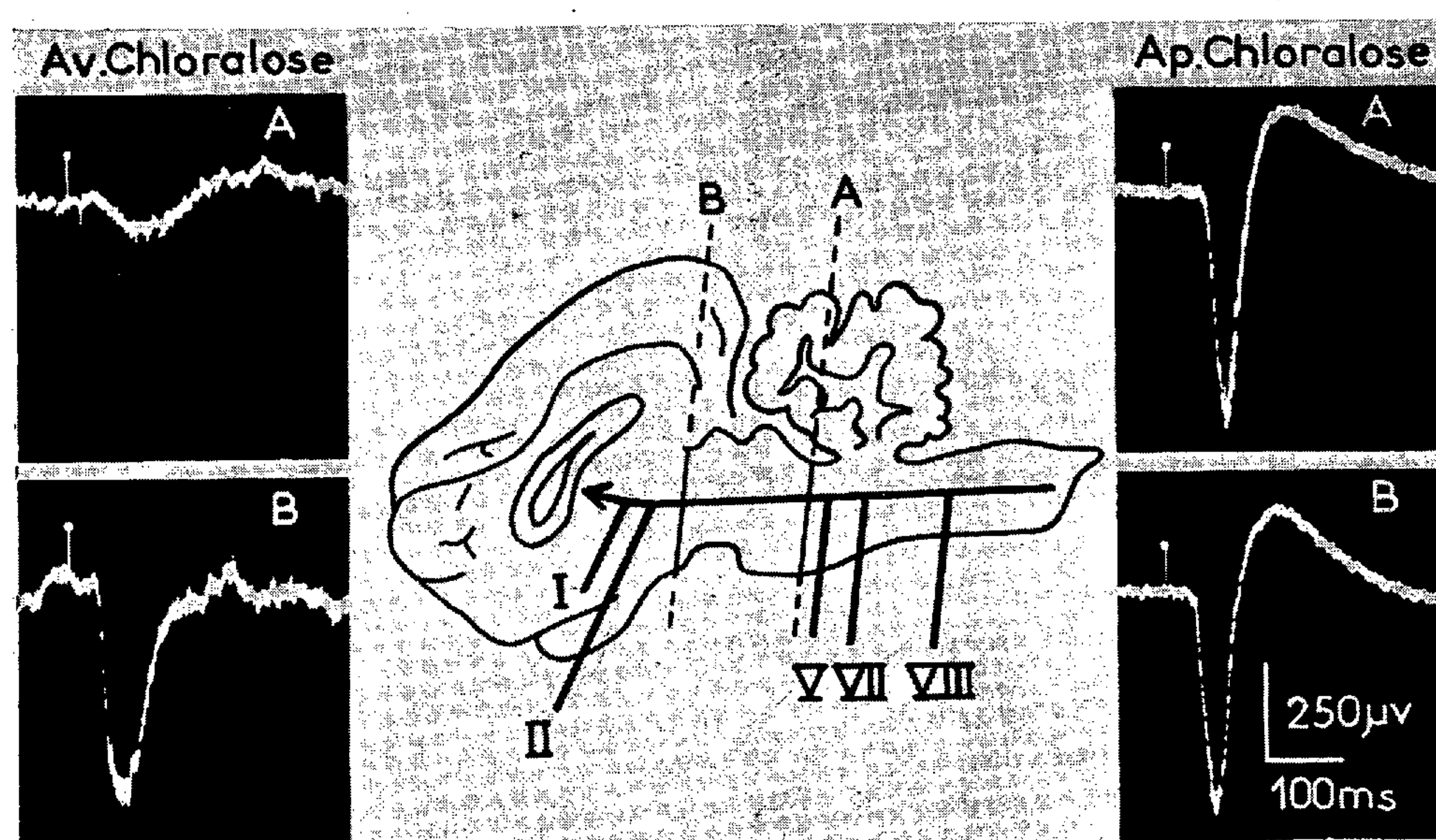
Albe-Fessard, Mallart et Aléonard ([4]) ont d'autre part montré que l'amplitude des réponses du centre médian suit, chez le Chat éveillé libre muni d'électrodes à demeure, les fluctuations de l'attention, seul un tracé rapide et peu ample (dit d'éveil) correspondant à des réponses thalamiques de faible amplitude. Toutefois, cette préparation laissant intacts le tonus et la motilité, donc leurs effets réflexes, il était intéressant, afin de voir si ces derniers éléments avaient un rôle à jouer dans le phénomène d'inhibition, de pratiquer des expériences sur des animaux où le contingent d'influx afférents serait très réduit et sensiblement constant.

Afin de copier de façon schématique et permanente sur des animaux sous contention non anesthésiés les états d'attention et d'inattention que présente la préparation chronique, nous avons fait appel à deux types de préparations; l'une caractérisée par un tracé électrocorticographique de sommeil continu avec myosis, le chat « cerveau isolé » ([5]), l'autre présentant un tracé électrocorticographique d'éveil permanent avec mydriase, le chat « médiopontin prétrigéminal » ([6]). Ces deux préparations ont en outre l'avantage que nous cherchions, celui d'avoir un contingent d'afférences sensorielles identiques, réduites d'ailleurs aux messages olfactifs et visuels.

Pour mettre en évidence la réactivité du centre médian, nous avons stimulé les voies visuelles de ces animaux au moyen d'éclairs de lumière blanche, après avoir écarté les paupières et paralysé les pupilles par application locale d'atropine, de manière à assurer la constance des stimulations. Enfin, nous avons pratiqué, au terme de chacune de nos expériences, une injection de chloralose (80 mg/kg) afin de voir si cet anesthésique peut encore provoquer des modifications de l'amplitude des réponses du centre médian. Ce test est celui qui nous sert couramment pour voir si l'inhibition d'origine corticale est totalement levée ([1]).

Les résultats obtenus sont les suivants :

Chez le Chat « médiopontin prétrigéminal » (*fig.* A), l'amplitude des potentiels évoqués par la stimulation visuelle dans le centre médian est très faible, mais s'accroît fortement après injection de chloralose. Chez le Chat « cerveau isolé », par contre (*fig.* B), cette amplitude est très grande d'emblée, mais n'augmente plus après injection de chloralose. Enfin, chez l'animal ayant subi une section à un niveau intermédiaire entre les deux précédents et qui (contrairement aux deux autres préparations), peut



La figure montre, sur le schéma, les deux sections A et B du tronc cérébral qui ont été pratiquées (placées par rapport aux nerfs crâniens) et les réponses correspondantes avant et après chloralose.

A. Chat « *médiopontin prétrigéminal* » : l'amplitude des réponses recueillies dans le centre médian est très faible, mais augmente fortement après injection de chloralose.

B. Chat « *cerveau isolé* »; l'amplitude des réponses recueillies dans le centre médian est d'emblée très grande, mais n'est pas augmentée par l'injection de chloralose; seule une phase négative qui n'existait pas auparavant apparaît.

encore montrer des fluctuations de l'activité corticale, l'amplitude moyenne des potentiels évoqués est grande lorsque le tracé électrocorticographique est constitué de bouffées lentes de grande amplitude, et faible lorsque ce tracé est constitué d'ondes rapides de faible amplitude.

Notons également que des fluctuations analogues ont été observées pour les potentiels évoqués de type associatif provoqués par stimulation visuelle et enregistrés au niveau de la partie antérieure de la circonvolution latérale, au moyen d'une vis transcrânienne.

Ces résultats montrent de façon indiscutable que le contrôle inhibiteur cortical ([1]), ([2]), ([3]) exercé sur le centre médian est faible ou nul lorsque le

cortex présente un corticogramme de sommeil et au contraire très accusé lorsque le corticogramme offre un tracé d'éveil. Les fluctuations de l'amplitude des réponses évoquées dans le centre médian observées chez l'animal éveillé libre (¹) seraient donc davantage liées au niveau vigilance de l'animal qu'à des stimulations afférentes incontrôlables et permanentes.

(*) Séance du 13 février 1961.

(¹) J. MASSION et M. MEULDERS, *J. Physiol.*, Paris, 52, 1960, p. 172-173.

(²) J. MASSION et M. MEULDERS, *Arch. Internat. Physiol.*, 1961 (sous presse).

(³) M. MEULDERS et J. MASSION, *Arch. Internat., Physiol.*, 1961 (sous presse).

(⁴) D. ALBE-FESSARD, A. MALLART et P. ALEONARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1060.

(⁵) F. BREMER, *C. R. Soc. Biol.*, 118, 1935, p. 1235-1242.

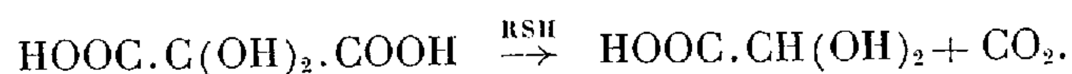
(⁶) C. BATINI, G. MORUZZI, G. ROSSI et A. ZANCHETTI, *Arch. Ital. Biol.*, 97, 1959, p. 1-12.

(*Laboratoire de Biophysique de l'Université de Louvain.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Conditions expérimentales de la décarboxylation de l'acide mésoxalique par le muscle (premiers résultats obtenus chez les Téléostéens).* Note (*) de M. **Yves Creach**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Afin d'étudier la réactivité des groupes SH par décarboxylation de l'acide mésoxalique chez les poïkilothermes, nous avons déterminé les conditions expérimentales optimales. Les premiers résultats obtenus montrent la grande richesse en groupes SH du muscle strié de Poisson.

En 1955, G. Brunel-Capelle [1] a proposé un nouveau réactif : l'acide mésoxalique, pour mesurer la réactivité des groupes SH dans les tissus végétaux. Cette méthode, basée sur la décarboxylation catalytique de l'acide mésoxalique par les composés à fonction thiol, conduit à la formation d'acide glyoxylique et de gaz carbonique suivant la réaction



$$HOOC.C(OH)_2.COOH \xrightarrow{RSH} HOOC.CH(OH)_2 + CO_2.$$

La détermination de l'acide glyoxylique engendré permet de suivre quantitativement la réaction, donc de connaître l'activité décarboxylante due aux composés thiols. La méthode a été appliquée à l'étude de tissus végétaux [1], [2]. Cette Note a pour but d'étendre son utilisation aux tissus animaux et, en particulier, aux organes des poïkilothermes. Avant de procéder à l'expérimentation, il nous a semblé nécessaire de reprendre l'étude des conditions expérimentales de la décarboxylation de l'acide mésoxalique en présence de ce nouveau matériel. Des mesures préliminaires sur divers tissus nous ont conduits à choisir le muscle caudal de Tanche présentant une forte activité décarboxylante.

Nous avons retenu pour l'étude du pH le tampon de Sorensen : citrate-acide chlorhydrique et le tampon de Mac Ilvaine : phosphate disodique-acide citrique. Le protocole expérimental est le suivant : on fait agir à 38° pendant 1 h, 40 mg de muscle déshydraté sous vide et broyé, sur 4 ml de solution de mésoxalate de sodium M/50 dans le tampon dilué deux fois. Le pH optimal est 2,6 et les valeurs sont maximales en présence du tampon phosphate disodique-acide citrique. Pour ce tampon on ne remarque pas de variations de l'activité entre pH 2,6 et 2,9 (*fig.* 1). Dans ces conditions de pH, nous avons étudié successivement l'action de la température, de la concentration en substrat et du temps. La vitesse de la décarboxylation croît en fonction de la température et il n'y a pas d'optimum, ce fait a déjà été signalé chez les végétaux [1]. La vitesse de la réaction tend vers une valeur limite atteinte pour une concentration en substrat égale ou supérieure à M/50 (*fig.* 2). La décarboxylation est directement proportionnelle au temps d'action pendant la première heure, puis la réaction semble se ralentir légèrement (*fig.* 3).

La mesure du gaz carbonique dégagé lors de la réaction, parla technique de Warburg, technique qui était difficilement utilisable chez les végétaux, confirme ces résultats et permet d'éviter les opérations délicates de défécation.

Dans le but de faire une étude comparative des différents tissus, nous avons défini une unité d'activité et une valeur mésoxalique.

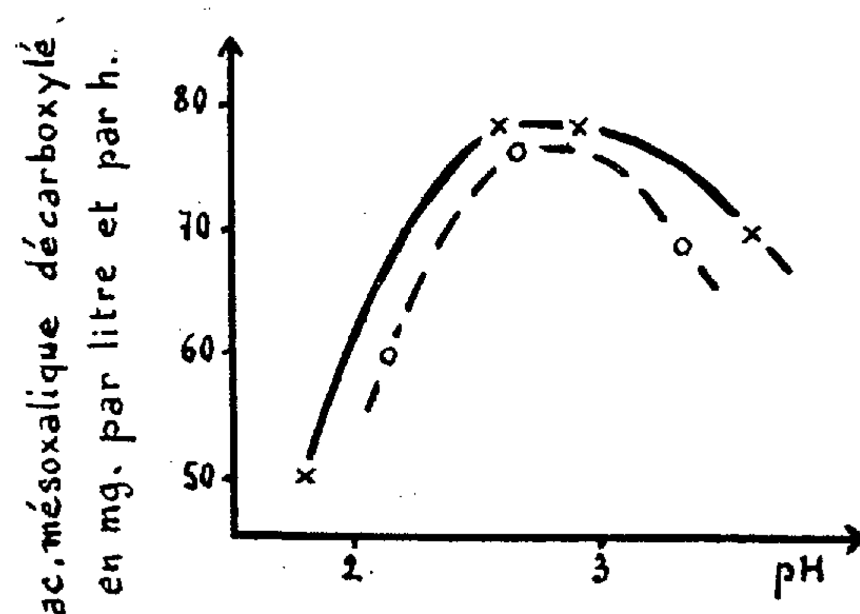


Fig. 1.

× —— × tampon phosphate disodique-acide citrique,
O ---- O tampon citrate-acide chlorhydrique.

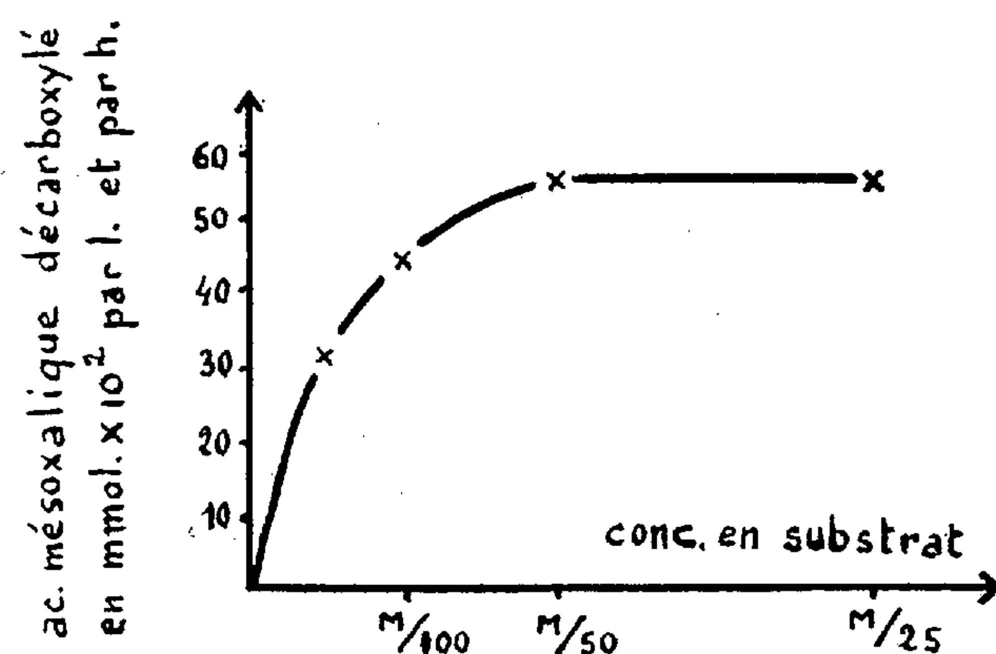


Fig. 2.

L'unité d'activité mésoxalique (U. Mx.) ([1]) correspond à la décarboxylation en 1 h, dans le tampon phosphate-acide citrique de Mac Ilvaine de pH 2,2 et à 38°, de 1,36 mg (0,00001 M) d'acide mésoxalique, la concentration en substrat étant de 0,02 M. La valeur mésoxalique (V. Mx.) est exprimée par le nombre d'unités mésoxaliques contenues dans 10 g de tissu sec.

Cette méthode de détermination des groupes SH, appliquée pour la première fois aux tissus de poïkilothermes a donné en moyenne pour le

muscle caudal de quelques espèces de Poissons maintenus deux mois en captivité pendant l'hiver, les résultats suivants exprimés en valeurs mésoxaliques (V. Mx.) :

Barbus fluviatilis : 39,4 (6 mesures);
Tinca tinca : 39,8 (6 mesures);
Esox lucius : 40,7 (6 mesures);
Perca fluviatilis : 42,9 (6 mesures).

Les conditions biologiques étant les mêmes, les valeurs mésoxaliques sont comparables pour les quatre espèces étudiées : l'étude de chaque

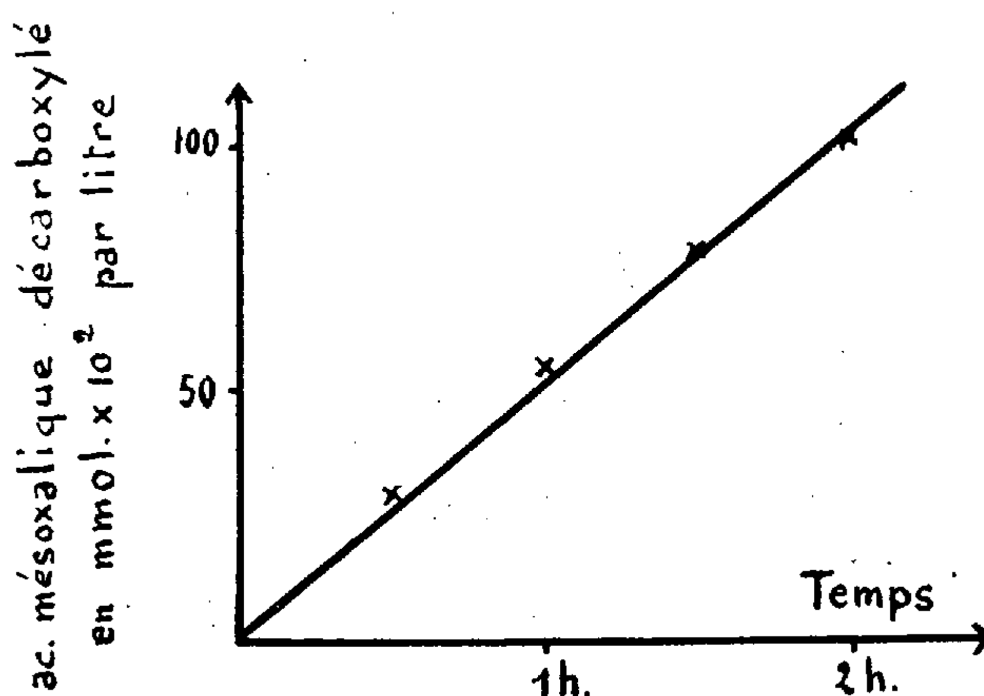


Fig. 3.

espèce fait apparaître des variations individuelles de la teneur en SH du muscle d'environ 20 %. A ce sujet, on remarquera que le muscle choisi pour l'étude des conditions expérimentales, prélevé sur une Tanche dès sa sortie de l'étang présente une valeur mésoxalique plus élevée et égale à 56,1.

Conclusions. — L'emploi de l'acide mésoxalique comme réactif des groupes SH nécessite chez les poïkilothermes une réduction du temps d'action due à la forte activité décarboxylante des tissus. L'application de la technique de Warburg à la mesure de la vitesse de la décarboxylation permet d'éviter toute défécation.

Les premiers résultats obtenus montrent la forte teneur en groupes SH du muscle caudal de quelques espèces de Poissons d'eau douce.

(*) Séance du 6 février 1961.
(1) G. Brunel-Capelle, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1955.
(2) M. Goas, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Toulouse, 1959.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B.-S. P. C. N., Faculté des Sciences,* 38, *rue des* 36-*ponts, Toulouse.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la préhypophysectomie sur le fonctionnement thyroïdien du Canard* ♂. Note de Mme **Andrée Tixier-Vidal** et M. **Ivan Assenmacher** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Après hypophysectomie subtotale ou totale, la fixation de l'iode 131 par la thyroïde est fortement diminuée. A un moindre degré, les synthèses thyroïdiennes sont ralenties. Alors que la formation des iodotyrosines est peu affectée, la formation des iodothyronines est ralentie et leurs proportions respectives sont fortement modifiées. La thyroxinogenèse est en grande partie inhibée, au profit de la formation presque exclusive de triiodothyronine.

L'influence de la préhypophysectomie sur le fonctionnement biochimique de la thyroïde des Oiseaux n'a pas encore été étudiée. Nous avons utilisé 19 canards Pékin ♂, âgés de 5 mois, provenant de l'élevage du laboratoire, sauf 6 d'entre eux qui provenaient d'un élevage extérieur mais qui ont vécu au laboratoire depuis l'âge de 2 mois (× sur les tableaux I et II). Tous ces sujets sont soumis pendant au moins 3 mois avant l'expérience à un régime alimentaire constant, non carencé en iode. Entre le 19 et le 23 septembre 11 canards ont subi l'ablation de la préhypophyse; ils sont ensuite maintenus à température constante ($18^{\circ} \pm 1$) ainsi que les témoins. Douze jours après l'opération, chacun d'eux reçoit une injection de radioiode (250 μC/kg). Ils sont sacrifiés 1, 4, 8, 24, 48 et 72 h après l'injection.

Nous avons déterminé : 1° le taux de fixation thyroïdienne exprimé en pour-cent de la dose pour 100 mg de thyroïde; 2° la radioactivité plasmatique exprimée en pour-cent de la dose par litre de plasma; 3° le rapport de l'iode marqué lié aux protéines plasmatiques à l'iode marqué total du plasma (PBI). Les synthèses iodées ont été étudiées selon la méthode de Roche, Lissitzky et Michel (2) avec des modalités que nous avons précisées ailleurs (3). Nous avons déterminé, en pour-cent de la radioactivité thyroïdienne totale, les proportions respectives des fractions séparées par la chromatographie, c'est-à-dire, en butanol acétique : iode (I), monoiodotyrosine (MIT), diiodotyrosine (DIT), iodothyronines (T 4 + T 3), et, en pentanol-ammoniaque : thyroxine (T 4) et 3.5.3'-triiodothyronine (T 3). L'ensemble de ces résultats figure sur les tableaux I (témoins) et II (hypophysectomisés).

Afin de rechercher l'existence éventuelle de restes hypophysaires, la région hypophysaire des sujets opérés est débitée en coupes sériées et colorées. Ces restes sont nuls ou minimes, sauf dans un cas. On évalue le rapport (r) du volume approximatif du reliquat hypophysaire au volume hypophysaire moyen, afin de distinguer des restes infimes (ε, $r < 1/1\,000$), très petits ($1/1\,000 < r < 1/100$), petits ($1/100 < r < 1/50$) ou importants ($r \sim 1/4$). La *pars tuberalis* reste en place, mais est très réduite chez le Canard.

L'examen des tableaux I et II met en évidence les faits suivants. L'hypophysectomie diminue fortement la fixation du radioiode par la glande, d'autant plus que le temps écoulé après l'injection est plus bref, et même en présence d'un reste hypophysaire assez important (n° 2 867). Le PBI, indice de la présence d'iode hormonal marqué dans le plasma, augmente

TABLEAU I : Témoins

N° Cds.	Temps après inject.	Fixat. thyr. /100mg	Activ. plasma /litre	PBI	SYNTHESES				
					I	MIT	DIT	MIT/DIT	T4+T3 T4%-T3%
2866	1h.	0,73	0,935	0,55	6,1	31	43,8	0,70	12,3 0-100
2871	4h.	2,42	0,938	0,75	3,9	27,9	54,7	0,51	10 24-76
2861	4h.	3,72	0,925	0,70	1,15	31,5	54,5	0,58	10,4 14-86
2886 x	8h.	2,5	0,444	0,95	3,5	24	48,7	0,49	13,8 7-93
2873	24h.	4,8	0,019	15,5	3,5	24,2	49,8	0,48	15 40-60
2897 x	24h.	2,2	0,014	20	3,5	18,6	55,7	0,33	6,2 38-62
2878	48h.	4,3	0,003	51	4,3	21,4	45,2	0,47	17,1 33-67
2891 x	48h.	2	0,003	51	4,3	18,4	52	0,35	12 45-55
2860	72h.	5,25	0,002	61,5	4	13,9	55	0,25	14,2 51-49

TABLEAU II : HYPOPHYSECTOMISES

N° Cds.	Reste hypoph.	Temps après inject.	Fixat. thyr. /100mg.	Activ. plasma /litre	PBI	SYNTHESES				
						I	MIT	DIT	MIT/DIT	T4+T3 T4%-T3%
2846	0	1h.	0,025	1,070	0,75	9,7	26,1	48,8	0,53	0
2865	ε	4h.	0,069	1,133	0,45	7,2	22	43	0,51	9,95 0-100
2854	très petit	4h.	0,19	1,077	0,70	5,4	21	44,5	0,47	9,5 0-100
2884 x	petit	8h.	0,08	0,982	0,60	4,8	22,1	43,8	0,50	11,75 0-100
2883 x	très petit	24h.	0,31	0,080	4,3	5,2	29	44,7	0,65	11,3 0-100
2867	important	24h.	0,50	0,134	3,7	3,4	26,9	56,8	0,47	12,1 ε-100
2844	petit	48h.	0,34	0,005	29	4,2	17,2	51,5	0,33	12,9 15-85
2896 x	très petit	48h.	0,44	0,006	54,5	5,3	28,4	49,2	0,58	7,9 ε-100
2862	ε	72h.	0,27	0,004	45	1,2	23	43,5	0,53	14,9 6-94
2849	très petit	72h.	0,68	0,003	53	2,6	25,5	48	0,53	16,3 8-92

beaucoup plus lentement après l'injection que chez les témoins, mais atteint finalement une valeur presque aussi élevée. Corrélativement, la radioactivité plasmatique totale décroît plus lentement chez les opérés.

Les synthèses iodées effectuées par la thyroïde des canards hypophysectomisés diffèrent de celles observées chez les témoins par les caractères suivants. La proportion d'iode non organique est plus élevée au cours des 24 h qui suivent l'injection, mais elle est du même ordre ensuite. Le rapport MIT/DIT reste constamment voisin de 0,50 (sauf dans un cas),

alors qu'il décroît de 0,70 à 0,25 chez les témoins. L'apparition des iodothyronines est retardée, cependant elles atteignent 4 h après l'injection une valeur à peine inférieure à celle observée chez les témoins. Par contre leurs proportions respectives sont nettement différentes. La T 3 est la seule hormone décelable au cours des 24 h qui suivent l'injection. La T 4 apparaît 48 h après l'injection, mais reste infiniment moins abondante que chez les témoins, où elle existe en proportion équivalente à la T 3; on note qu'elle apparaît un peu plus tôt et qu'elle est un peu plus abondante chez les sujets porteurs d'un reste hypophysaire important (n° 2 867) ou petit (n° 2 844). Il semble donc que les synthèses soient freinées, mais à un degré beaucoup plus faible que les mécanismes de fixation du radioiode. La vitesse de formation des iodotyrosines n'est pas affectée. Il n'en est pas de même pour l'hormonogénèse, légèrement ralentie et qualitativement modifiée : la thyroxinogénèse est en partie inhibée, en faveur de la formation presque exclusive de T 3. Nous discuterons de ces résultats dans un Mémoire plus complet.

(1) Avec la collaboration technique de Mmes C. Kagan, biologiste adjointe du C. N. R. S. et E. Laplante, biologiste du C. N. R. S.

(2) J. Roche, S. Lissitzky et R. Michel, *Methods of biochemical analysis*, 1, 1954, p. 243.

(3) A. Tixier-Vidal et I. Assenmacher, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 98.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Remarques sur les coaptations de quelques Insectes.* Note (*)
de M. **Robert Gaumont**, Mme **Monique Charlanes** et Mlle **Renée Moreau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En raison de leurs téguments durs et très sclérifiés, les Insectes présentent de nombreux cas de coaptations qui ont fait l'objet de travaux aujourd'hui classiques de Cuénot, Poisson, Corset, etc.

Des études effectuées en commun sur les coaptations de divers Insectes (Hétéroptères, Homoptères, Lépidoptères, Hyménoptères) nous ont conduits à comparer nos résultats avec les connaissances classiquement admises sur ce sujet.

Les coaptations que nous avons étudiées ont les rôles les plus variés dans la vie de l'Insecte. Les unes maintiennent solidaires et fixes des pièces chitineuses normalement indépendantes et mobiles. Telles sont les coaptations que nous avons observées sur les élytres d'une petite Punaise aquatique : *Plea minutissima* qui enferme dans la vaste cavité déterminée par les élytres et l'abdomen une importante provision d'air. L'assemblage des élytres entre eux et leur union avec le corps de l'Insecte ne comprend pas moins de huit coaptations différentes qui seront étudiées ultérieurement de façon détaillée. D'autres coaptations, au contraire, sont mobiles et assurent par leurs déplacements la synchronisation d'organes en mouvements. Tels sont les dispositifs d'accrochage des deux paires d'ailes des Homoptères et des Hyménoptères dont la mécanique sera étudiée prochainement chez les Pucerons. Enfin, il est des cas intermédiaires comme celui observé chez les trompes des Papillons où les deux maxilles sont maintenues solidaires par une multitude de minuscules coaptations fixes qui permettent une grande mobilité des deux organes ainsi réunis.

Mais qu'elles soient fixes ou mobiles, les coaptations ne sauraient être classées d'après leurs fonctions. Corset, dans son important travail (1931), a proposé plusieurs classifications des coaptations des Insectes. Il distingue notamment les organes à coaptation facultative (qui peuvent être dissociés) et ceux qui possèdent des coaptations définitives, c'est-à-dire celles qui ne peuvent être disjointes et qui maintiennent les organes soudés durant toute la vie de l'Insecte. Ces coaptations ne peuvent évidemment être mises en place que par des organes incomplètement formés, avant le durcissement définitif de la chitine.

En outre, Corset classe les coaptations selon la perfection technique et le mode d'union des pièces coaptées. Il distingue ainsi :

1° les coaptations par juxtaposition;
2° les coaptations par engrenage;
3° les coaptations par assemblage.

Celles que nous avons étudiées entrent dans la seconde catégorie (trompe des Papillons, couplage des ailes) ou dans la troisième (bouton-pression des élytres de *Plea*).

Mais cette classification, fondée sur la seule précision mécanique de la coaptation ne fait pas intervenir la nature des organes coaptés. C'est pourquoi nous proposons de classer les coaptations que nous étudions d'après ce dernier caractère qui ne semble pas avoir été retenu par les auteurs antérieurs.

Nous distinguons donc deux grands types de coaptations :

1° Celles qui réunissent deux organes différents, ou deux portions différentes d'un même organe.

Les boutons-pressions des élytres des Hétéroptères aquatiques constituent le type le plus parfait de cette catégorie puisqu'il unit l'élytre et le thorax. Dans ce groupe entrent aussi les dispositifs d'accrochage des ailes antérieures et postérieures; c'est à lui également que doivent être rapportés les systèmes de préhension des pattes antérieures des Hétéroptères par exemple.

2° Celles qui réunissent les deux appendices symétriques d'un même Insecte.

Les plus typiques de ces coaptations sont celles qui réunissent les appendices buccaux droits et gauches : on les observe principalement chez les trompes des Papillons et chez les stylets maxillaires des Hémiptères. Mais on doit aussi citer les zones d'affrontement des élytres droits et gauches des Coléoptères par exemple, ou la coaptation de certains organes de ponte (tarière des Hyménoptères Symphytes, ...).

Mais l'union de ces organes symétriques est obtenue par des dispositifs mécaniques dont la structure peut être complètement symétrique ou présenter, au contraire, une asymétrie plus ou moins poussée. Aussi, parmi cette seconde catégorie de coaptations, nous distinguons plusieurs cas :

a. Les coaptations sont complètement symétriques. Les trompes de Lépidoptères montrent le plus parfait exemple de ce cas qui se rencontre rarement. Une telle coaptation est caractérisée par le fait qu'une partie seulement du dispositif est fonctionnel et qu'il existe deux possibilités interchangeables d'accrochage.

b. Les parties coaptées sont dyssymétriques, mais l'étude de leur développement montre que les deux ébauches étaient symétriques au moment de leur formation et que la dyssymétrie provient d'une gêne réciproque au moment de la mise en place. En étudiant la formation et la mise en place des élytres de Coléoptères (*Timarcha*, par exemple), Corset a donné une description minutieuse des coaptations de ce type.

c. Les pièces coaptées sont fondamentalement dyssymétriques dès leur formation et avant leur mise en place. Nous avons observé un tel exemple dans la zone d'affrontement du bord postérieur des élytres de *Plea minutissima*, mais il semble qu'on pourrait aussi faire entrer dans cette catégorie les coaptations des stylets buccaux des Hémiptères.

Ces distinctions fondées sur la symétrie des organes coaptés nous paraît importante et cette classification nous semble utile pour servir de base à des travaux expérimentaux sur les coaptations.

(*) Séance du 13 février 1961.

(*Laboratoire d'Entomologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action directe des rayons X sur la rate de l'embryon de Poulet pendant sa myélogénèse.* Note (*) de M. **Raoul Michel May** et Mlle **Françoise Lahille**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dès 1903, Heineke [1] a montré, chez des Mammifères, que leur irradiation par des rayons X provoque la destruction des lymphoblastes et des lymphocytes; 24 à 36 h après l'irradiation les lymphocytes ont à peu près disparu, pour régénérer en 8 à 15 jours. Nous avons voulu étudier l'effet des rayons X sur la rate pendant sa myélogénèse, et pour ce faire nous nous sommes adressés à des embryons de poulets. Nous avons irradié ceux-ci au 11e jour d'incubation avec des doses de 200, 400, 600 et 800 r; la DL_{50} ayant été expérimentalement fixée à 1000 r par Bacq et Alexander [2], nous n'avons pas utilisé de doses plus fortes. Nous avons effectué des empreintes de rates prélevées sur des embryons normaux aux 11e, 12e, 14e et 16e jours d'incubation, et sur des embryons irradiés aux mêmes jours sauf le 11e.

Nous avons coloré ces empreintes par la méthode de May-Grünwald-Giemsa et nous avons suivi statistiquement l'évolution des éléments figurés de la rate suivant la dose de radiations appliquée. Pour chaque dose utilisée, et pour chaque latence étudiée, nous avons prélevé 10 embryons; nous avons compté toutes les cellules contenues dans un champ de microscope observé à l'immersion ($G \times 1040$). Nous avons, pour chaque dose, établi des graphiques portant, en abscisses, le jour de prélèvement de l'embryon et, en ordonnées, le pourcentage des différentes catégories de cellules, en mettant en valeur les pourcentages maximaux, moyens et minimaux des différentes lignées cellulaires par rapport aux mêmes pourcentages dans la rate d'embryons normaux de même âge.

Ces techniques nous ont permis d'observer les faits suivants :

1. Après irradiation, les éléments figurés de la rate se raréfient (*fig.* 1). Une exception est à signaler : les granulocytes basophiles sont présents dans tous les cas et l'augmentation de leur nombre caractérise la radiolésion; il apparaît une nouvelle catégorie de granulocytes « hyperbasophiles » à grains bleu foncé (*fig.* 2).

L'hémopoïèse tend à revenir vers la normale vers le 16e jour après l'irradiation.

2. Les différentes lignées de globules n'ont pas la même radiosensibilité pour une même dose de radiations. Une dose de 200 r abaisse le pourcentage des lymphocytes avec un temps de latence inférieur à 24 h. A partir de 400 r les lymphoblastes sont fortement lésés, leur noyau montrant des hernies et leur cytoplasme étant vacuolisé. La lignée granulocytaire n'est que peu affectée avec 200 r. Pourtant avec 600 r le pour-

centage de granulocytes acidophiles baisse sensiblement, et l'on constate des éclatements nucléaires et cytoplasmiques. La lignée érythrocytaire est la plus réfractaire aux radiations; une dose de 600 r (*fig.* 1) fait baisser le pourcentage de ses éléments avec un jour de latence.

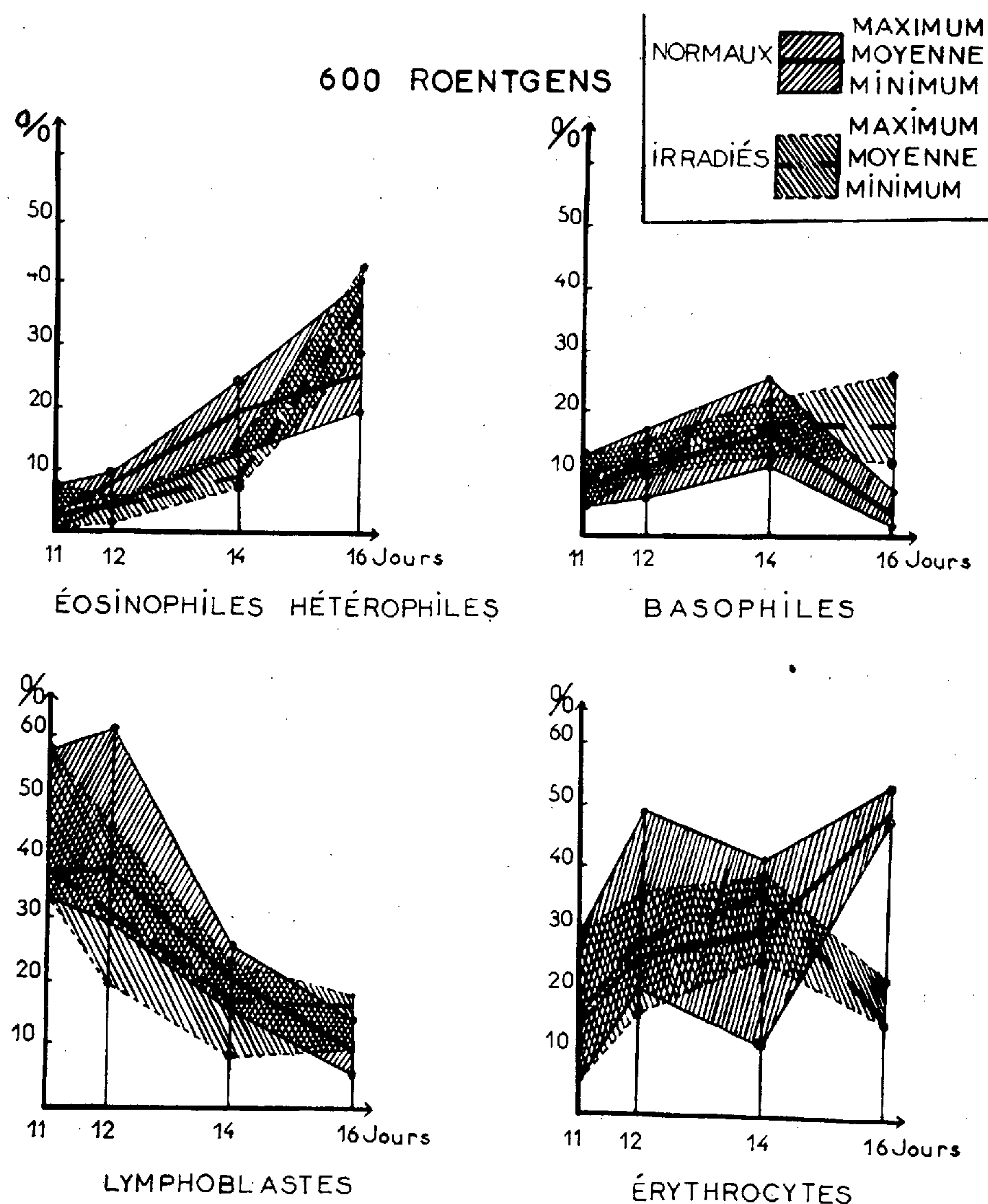


Fig. 1. — Radiosensibilité des différentes lignées de globules spléniques.

3. En ce qui concerne les divisions cellulaires, les réactions aux radiolésions sont toujours les mêmes dans les trois lignées; seul le temps de latence varie selon la lignée et la dose. On observe :

a. Une phase de mitoses atypiques avec doubles métaphases (*fig.* 2) ou doubles anaphases, ou doubles télophases avec ponts chromatiques entre les noyaux qui se reconstituent;

b. Une phase d'arrêt des mitoses, ce qui explique la raréfaction des cellules chez les embryons irradiés par rapport aux embryons normaux;

c. Une reprise des mitoses apparemment normales vers le 5e jour suivant l'irradiation.



Fig. 2.

1. Granulocyte « hyperbasophile » au cytoplasme bourré de granulations.
2. Erythroblaste présentant une double métaphase.

Conclusion. — L'hémopoïèse dans la rate de l'embryon de poulet est fortement perturbée déjà par des doses de 200 r de rayons X. Les cellules souches montrent des lésions avec 400 r. La lignée lymphocytaire est la plus sensible, diminuant en pourcentage dès 200 r. La lignée érythrocytaire n'est atteinte que par une dose de 600 r. Cependant, même produites par une dose de 800 r, les lésions ne semblent pas définitives. L'hémopoïèse reprend, en effet, vers le 16e jour d'incubation pour les lignées lymphocytaire et granulocytaire, la lignée érythrocytaire restant encore déficitaire.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) H. Heineke, *Munch. Med. Wochens*, 50, 1903, p. 2090.

(2) Z. M. Bacq et P. Alexander, *Principes de radiobiologie*, Masson, Paris, 1954, 444 pages.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure et synthèse de l'hirudonine [diamidinospermidine ou* N-(3-*guanidopropyl*)-4-*aminobutylguanidine*]. Note (*) de

Mme **Yvonne Robin** et M. **Nguyen van Thoai**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hirudonine, guanidine monosubstituée biologique nouvelle isolée de la Sangsue, a été identifiée à la diamidinospermidine. La structure a été confirmée par synthèse : la composition élémentaire et le point de fusion de divers sels cristallisés (sulfate, chloroplatinate, picrate), ainsi que les caractères chromatographiques et électrophorétiques des bases, sont identiques pour l'hirudonine naturelle et pour la diamidinospermidine de synthèse.

Au cours de précédents travaux sur la répartition des guanidines monosubstituées biologiques, nous avons caractérisé ([1]), ([2]), puis isolé ([3]), un dérivé nouveau de ce groupe, présent en quantités importantes dans les tissus de la Sangsue, *Hirudo medicinalis* L. et pour lequel nous avons proposé le nom d'hirudonine. Nous décrivons ici la détermination de la structure de l'hirudonine et son identification à la diamidinospermidine.

Isolement de l'hirudonine naturelle. — La méthode d'extraction de l'hirudonine à partir des sangsues décrite précédemment ([3]) a été simplifiée de la manière suivante : après l'extraction à chaud en milieu sulfurique, la défécation par le sous-acétate de plomb et l'élimination de l'excès de plomb par SH_2 ont été omises; elles ont été remplacées par la neutralisation de l'extrait par la baryte et l'élimination du précipité de sulfate de baryum formé par centrifugation. Le liquide surnageant a été filtré selon le protocole décrit ([3]) à travers les colonnes d'amberlite IRC 50, mais le volume des colonnes a été réduit comme suit : 1re colonne (amberlite IRC 50 H^+), 115 ml/kg sangsues traitées; 2e colonne (amberlite IRC 50 sodique tamponnée pH 7,0), 40 ml/kg sangsues; 3e colonne (amberlite IRC 50 H^+), 13,75 ml/kg sangsues. La méthode fournit l'hirudonine à l'état de sulfate cristallisé; à partir de ce sel, nous avons préparé le picrate et le chloroplatinate d'hirudonine cristallisés; leurs analyses concordent avec celles des produits de synthèse rapportées plus loin.

Sulfate d'hirudonine. — Plaquettes blanches. F 169° (sel hydraté). Analyse (sel anhydre) (%) : C 28,8; H 7,2; O 26,4; N 25,5; S 12,4.

Picrate d'hirudonine. — Plaquettes jaunes. F 226-228°. Analyse (%) : C 35,5; H 3,9; O 36,5; N 24,4.

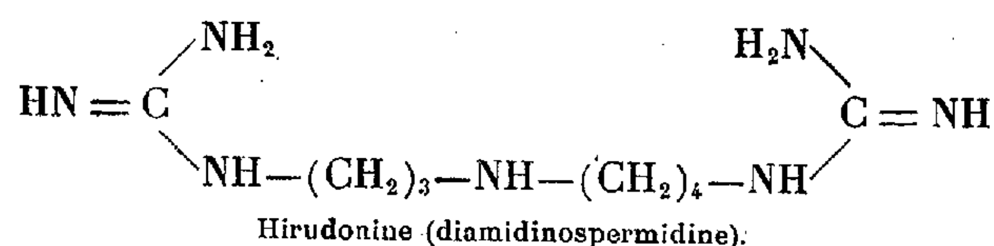
Chloroplatinate d'hirudonine. — Plaquettes oranges. F 202°. Analyse (%) : C 13,1; H 3,3; N 11,7; Cl 37,3; Pt 34,1.

Détermination de la structure de l'hirudonine. — La différence de basicité entre les divers groupements azotés de l'hirudonine, qui rend malaisée l'obtention de sels de composition constante, en particulier avec

l'acide sulfurique, et l'impossibilité de cristalliser la base, expliquent les difficultés que nous avons rencontrées dans la détermination de la structure de l'hirudonine.

Dès l'isolement de ce dérivé à l'état de sels cristallisés [3], nous avions constaté la présence dans la molécule d'hirudonine d'un groupement guanidique monosubstitué (réaction de Sakaguchi positive) et d'une fonction amine secondaire (présence d'une fonction azotée salifiable ne réagissant pas avec la ninhydrine). Par la suite, l'identification de l'agmatine dans les produits de dégradation de l'hirudonine par l'acétate mercurique nous a conduits à proposer comme structure pour l'hirudonine celle de la N-méthylagmatine [4], dont la composition élémentaire répondait, de plus, à certains de nos résultats analytiques; mais le dosage des groupements N-méthyle, qui a été négatif, ainsi que la comparaison avec le produit de synthèse préparé par guanidylation de la N-méthylputrescine [5], ont rapidement détruit cette hypothèse. Cependant, la formation d'agmatine au cours de différents essais de dégradation était confirmée, et la présence d'une fonction amine secondaire était contrôlée par la méthode de Dubin au 2.4-dinitrofluorobenzène [6].

Le travail repris sur de nouvelles bases analytiques, après purification intensive du produit, et en tenant compte de la possibilité de la présence dans la molécule d'hirudonine d'un second groupement guanidique, nous a conduits à la formule de la diamidinospermidine :



Hirudonine (diamidinospermidine).

qui vient d'être confirmée par synthèse.

Synthèse de la diamidinospermidine. — La synthèse a été opérée par guanidylation totale de la spermidine au moyen de la S-méthylisothiourée : 7 g de trichlorhydrate de spermidine ont été dissous dans 42 ml d'ammoniaque à 20 % (D = 0,925) et additionnés, par petites portions, de 12 g de sulfate de S-méthylisothiourée. La solution a été abandonnée sous une hotte à la température du laboratoire pendant 24 h. Le produit de la réaction, qui s'était déposé sous forme d'un abondant précipité blanc, a été recueilli par filtration sous vide sur verre fritté, lavé à l'eau glacée puis à l'alcool et séché sous vide. Ce précipité a été dissous dans 100 ml d'eau en chauffant légèrement; la solution filtrée a été additionnée d'acide sulfurique jusqu'à virage du rouge Congo, puis d'alcool jusqu'à début de cristallisation. Le précipité de sulfate de diamidinospermidine ainsi obtenu a été recristallisé une deuxème fois dans l'eau et l'alcool et séché sous vide sur acide sulfurique. Le produit obtenu donne la réaction de Sakaguchi et ne réagit pas avec la ninhydrine, ce qui montre que la guanidylation

des deux fonctions amines primaires de la spermidine est totale. A partir du sulfate cristallisé, nous avons préparé le picrate et le chloroplatinate de diamidinospermidine.

Sulfate de diamidinospermidine. — Plaquettes blanches. F 169° (sel hydraté). Formule (sel anhydre) : $C_9H_{26}N_7O_6S_{1,5}$. Analyse (sel anhydre) : calculé %, C 28,75; H 6,92; O 25,5; N 26,06; S 12,8; trouvé %, C 28,7; H 7,5; O 26,1; N 25,3; S 12,6.

Picrate de diamidinospermidine. — Plaquettes jaunes. F 227-228°. Formule : $C_{27}H_{32}O_{21}N_{16}$. Analyse : calculé %, C 35,4; H 3,49; O 36,7; N 24,4; trouvé %, C 35,5; H 4,0; O 36,5; N 24,7.

Chloroplatinate de diamidinospermidine. — Plaquettes oranges. F 202-203°. Formule : $C_9H_{26}N_4Cl_9Pt_{1,5}$. Analyse : calculé %, C 12,8; H 3,08; N 11,63; Cl 37,9; Pt 34,7; trouvé %, C 13,0; H 3,0; N 11,9; Cl 37,2; Pt 34,0

Le dérivé diguanidylé de la spermidine possède les mêmes caractères de fixation sur résines échangeuses d'ion, le même R_f en chromatographie sur papier et la même mobilité électrophorétique que l'hirudonine naturelle.

En conclusion, cet ensemble de résultats permet d'affirmer l'identité de l'hirudonine isolée de la Sangsue à la diamidinospermidine.

Ce travail a été effectué avec l'assistance technique de Mlle Y. Guillou du C.N.R.S..

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) Y. Robin, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1954.

(2) J. Roche, N. van Thoai, Y. Robin et L. A. Pradel, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1684.

(3) Y. Robin, N. van Thoai et L. A. Pradel, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 381.

(4) Y. Robin, *Colloque international C. N. R. S.*, Paris, n° 92, 1959, p. 377.

(5) La N-méthylputrescine nous a été donnée par le Docteur Hans Tuppy (Institut für Biochemie der Universität Wien).

(6) D. T. Dubin, *J. biol. Chem.*, 235, 1960, p. 783.

(Laboratoire de Biochimie, Collège de France.)

PHARMACOLOGIE. — *Effet radiomimétique de l'ion ferreux chélaté.* Note de MM. **Alain Paquelier, André Cier, Claude Mouriquand, Jean-Marie Clément** et **Claude Nofre**, transmise par M. Georges Mouriquand.

Les manifestations hématologiques et histologiques consécutives à l'injection de l'éthylènediaminetétracétate (EDTA) ferreux, s'apparentent chez la Souris aux effets provoqués par les radiations ionisantes. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse d'une activité radiomimétique des chélates métalliques autoxydables.

Les manifestations toxiques qu'on peut attribuer à quelques systèmes aptes à former des radicaux libres nous ont déjà conduits (1) à émettre l'hypothèse d'une analogie entre le mécanisme d'action de ces systèmes et celui des radiations ionisantes.

La présente Note a pour objet l'étude des atteintes hématologiques et histologiques consécutives à l'injection intrapéritonéale de l'ion ferreux chélaté à l'EDTA.

La solution de chélate est injectée à un lot de 40 souris mâles (Swiss) à la dose de 0,72 mmol/kg, soit la DL_{50} au 30e jour (1).

Des prélèvements de sang périphérique ont été pratiqués périodiquement par ponctions sanguines, permettant d'effectuer une numération leucocytaire et d'établir une formule. Les résultats obtenus mettent en évidence, par rapport à la valeur de référence, une baisse hautement significative ($P < 0{,}01$) des leucocytes (*fig.* 1 *a*).

L'examen des formules nous a permis de suivre en fonction du temps les variations des mononucléaires (*fig.* 1 *b*) et des polynucléaires (*fig.* 1 *c*). Tandis que la première courbe traduit une variation des lymphocytes analogue à celle des leucocytes, la seconde au contraire exprime une granulocytose initiale suivie de granulopénie secondaire. Ces atteintes hématologiques, du moins sous l'angle qualitatif, sont du même ordre que celles dont sont responsables les radiations ionisantes (2).

L'étude histologique a été limitée à l'examen du duodénum au niveau des cryptes de Lieberkühn. Les souris sont sacrifiées de 5 à 24 h après l'injection par voie parentérale du chélate ferreux à la dose de 1,5 mmol/kg. Immédiatement prélevé, le duodénum est fixé au Duboscq-Brasil et les coupes sont colorées à l'hémalun-éosine-safran. L'observation microscopique montre l'intégrité des villosités, mais il apparaît des modifications caractéristiques au niveau des glandes de Lieberkühn (*fig.* 2 *a*), notamment des lésions « pycnonécrotiques » plus marquées vers la 7e heure et une diminution apparente du nombre des mitoses jusqu'à la 6e heure, suivie d'une restauration de l'activité mitotique.

La comparaison avec des coupes histologiques effectuées sur un lot témoin (*fig.* 2 *b*) montre que le produit injecté doit être tenu comme

responsable des altérations observées, comparables à celles obtenues après une irradiation X de 750 r (*fig.* 2 *c*).

Le mécanisme d'action chimique de l'ion ferreux chélaté ([3]), ([4]) peut se ramener, semble-t-il, à l'ionisation de l'oxygène moléculaire par trans-

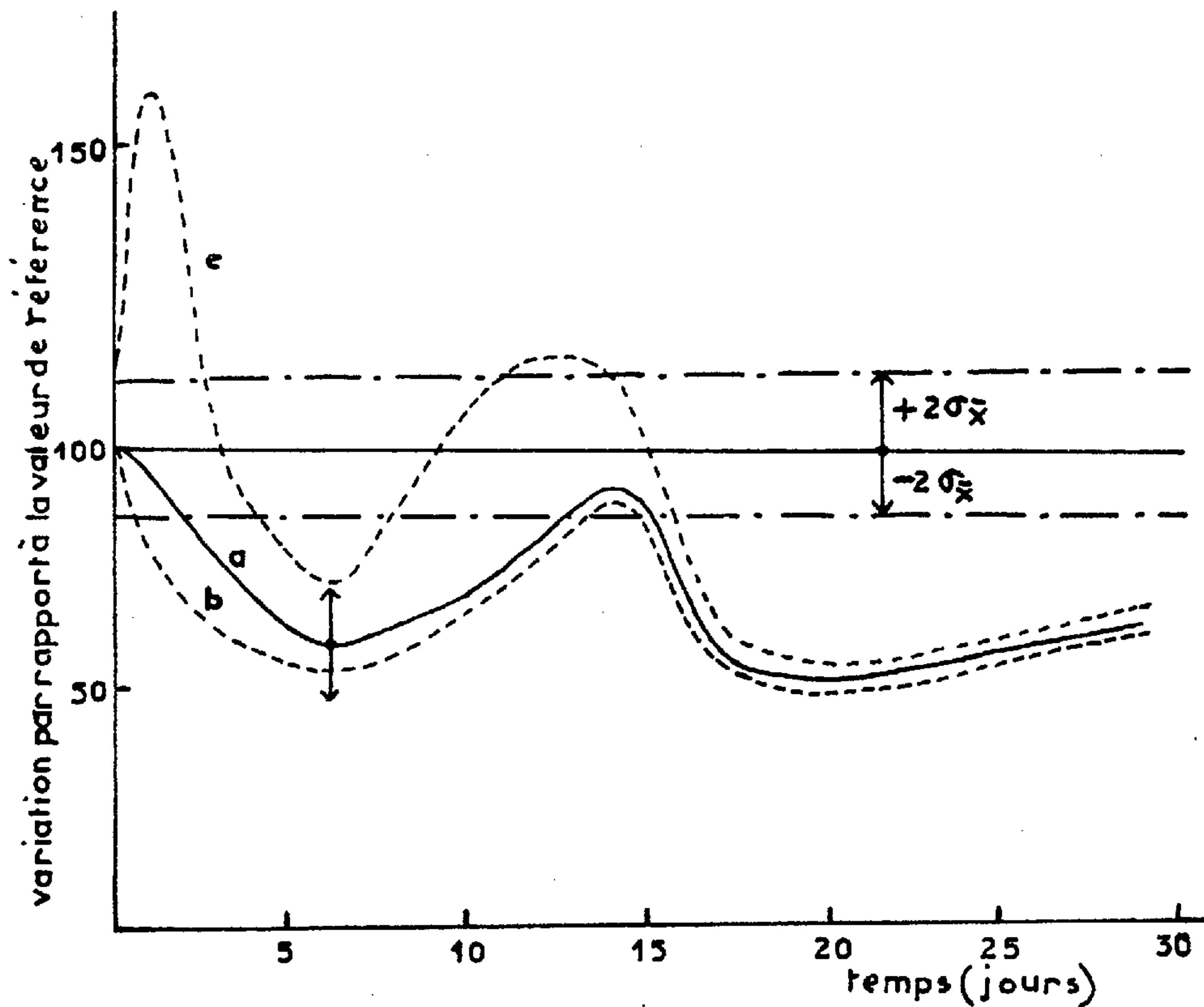
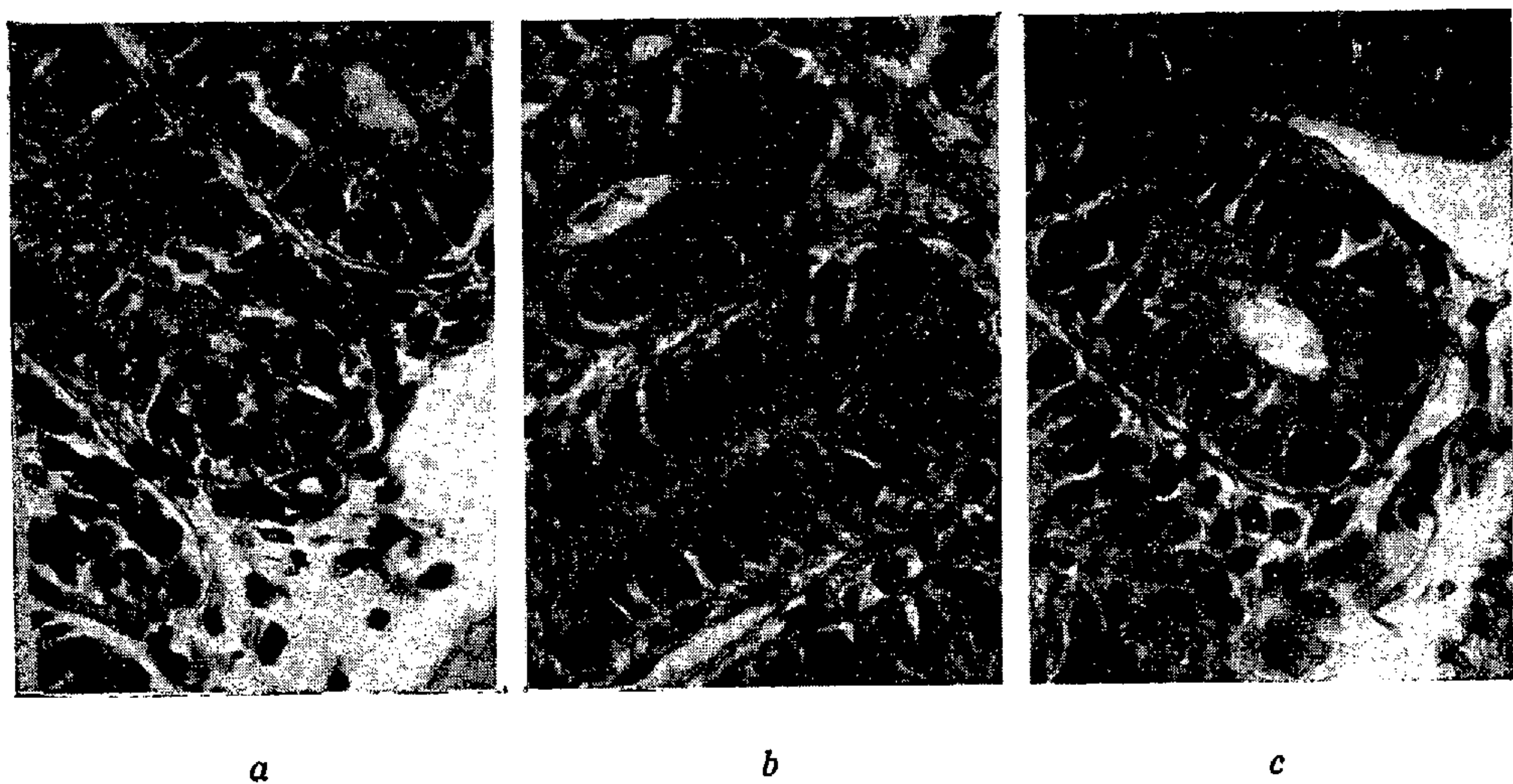


Fig. 1.



a *b* *c*

Fig. 2.

fert d'électron avec l'ion métallique. Il y aurait en définitive formation de peroxyde d'hydrogène susceptible d'entraîner une réaction de Fenton.

Nos résultats sont pleinement en accord avec l'hypothèse soulevée antérieurement (1) qui confère aux systèmes générateurs de radicaux libres hydroxyles un mode d'action analogue à celui des radiations ionisantes.

Les analogies portent d'ailleurs sur d'autres phénomènes : il a été possible d'obtenir avec le réactif de Fenton (peroxyde d'hydrogène-ion ferreux) le grisonnement du poil chez la Souris (5) et des perturbations chromosomiques comparables à celles engendrées par les radiations X (6), (7).

Un tel mécanisme explique aussi les processus, soit de régression tumorale (8), soit de cancérogenèse (9) qui ont été observés après administration de certains chélates métalliques.

Ces divers arguments expérimentaux et théoriques permettent d'envisager un nouveau type de radiomimétiques : les chélates métalliques autoxydables.

(1) A. Cier, C. Nofre et A. Paquelier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3536.
(2) E. P. Cronkite, V. P. Bond et R. A. Conard dans C. F. Behrens, *Atomic Medecine*, 3e éd., The Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1959, p. 160.
(3) A. Cier et C. Nofre, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1523.
(4) C. Nofre, A. Cier et A. Lefier, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
(5) E. Boyland et S. Sargent, *Brit. J. Cancer*, 5, 1951, p. 433.
(6) N. P. Dubinin, B. N. Sidorov et N. N. Sokolov, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 128, 1959, p. 172.
(7) L. L. Phillips, *Science*, 124, 1956, p. 889.
(8) K. Takamiya, *Nature*, 185, 1960, p. 190.
(9) A. Haddow et E. S. Horning, *J. Natl. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 109.

(*Laboratoire de Chimie de la Section Technique des Services de Santé, 108, boulevard Pinel, Lyon, 3e.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur la lyophylisation des bactériophages.* Note de M. **Jean-François Vieu**, transmise par M. Jacques Tréfouel.

L'ultracentrifugation et la dialyse préalables des préparations de bactériophages soumises à la lyophylisation permettent d'apprécier exactement l'importance de certaines substances dans la cryodessiccation des virus bactériens. Ces deux méthodes mettent clairement en évidence le rôle protecteur de la peptone, du saccharose et du moût de bière et l'action néfaste du chlorure de sodium et du mannitol.

L'application des techniques de lyophylisation à la conservation des virus bactériens est entrée actuellement dans la pratique courante; les méthodes de routine permettent, malgré une mortalité souvent très élevée, la survie d'un nombre suffisant de corpuscules de bactériophage pour que, après réhydratation du produit sec, une nouvelle multiplication du virus aux dépens de la bactérie-hôte soit encore possible ([4]), ([5]). Comme pour d'autres micro-organismes (bactéries, virus ou champignons), le comportement des bactériophages soumis à la lyophylisation dépend étroitement des conditions qui président à cette opération; et en particulier de la composition du milieu dans lequel sont placés les corpuscules viraux : ici encore, il faut distinguer des substances protectrices qui augmentent la résistance des bactériophages à la dessiccation et des substances nocives qui la diminuent notablement. Cependant l'adjonction de telles substances à des lysats bruts ne modifie que modérément la proportion des corpuscules de bactériophage inactivés au cours de la lyophylisation, en raison de la complexité des milieux naturels employés pour la croissance de la bactérie-hôte et la multiplication du virus. C'est pourquoi nous avons cherché à apprécier, dans le cas des bactériophages, l'action de trois protecteurs : la peptone, le saccharose ([3]) et le moût de bière ([1]) et celle de deux adjuvants défavorables : le chlorure de sodium ([2]) et le mannitol ([6]), en nous adressant à trois groupes différents de préparations d'un même bactériophage : le lysat en eau peptonée stérilisé par filtration, le lysat dialysé contre l'eau distillée et le bactériophage séparé du milieu initial par ultracentrifugation.

Les lyophylisations sont effectuées sur un appareil ([8]) comportant un condenseur à neige carbonique et un vide limite de 10^{-2} mm Hg; les congélations sont faites en couche mince ([9]) à — 78° C dans un mélange neige carbonique-alcool où les ampoules (verre « Pyrex », contenance : 5 ml) renfermant 1 ml de suspension virale sont maintenues 4 mn avant d'être piquées sur l'appareil. Après une lyophylisation de 6 h à la température du laboratoire (20 à 25° C), les préparations desséchées sont immédiatement remises en suspension et titrées sur la bactérie sensible. Les titrages,

témoins de l'inactivation du bactériophage après lyophylisation, sont faits en triple et l'on a examiné plusieurs ampoules de chacune des 15 préparations suivantes : 1° eau peptonée (peptone trypsique, 30 °/₀₀; NaCl, 6 °/₀₀; pH 7,6); eau peptonée additionnée de chlorure de sodium (10 %) ou de mannitol (10 %); 2° lysat dialysé seul; lysat dialysé additionné de chlorure de sodium (10 %), de mannitol (10 %), de saccharose (10 %) ou de moût de bière; 3° culots d'ultracentrifugation repris dans les milieux énumérés en 1° et aussi dans des solutions aqueuses à 10 % de chlorure de sodium, de mannitol, ou de saccharose et dans du moût de bière dilué au 1/2.

Les dialyses ont été poursuivies contre l'eau distillée pendant 3 à 6 jours (membranes « Viscora F.30 Visking Corporation »). Les ultracentrifugations à vitesse moyenne (86 000 à 100 000 g) ont été faites sur une ultracentrifugeuse « Spinco (modèle L) ». Après élimination très soigneuse des surnageants, les culots de phages sont repris dans un volume convenable de chacun des milieux précédents, de façon à obtenir un titre final assez proche de celui du lysat avant centrifugation : 1.10^8 à 1.10^9 corpuscules/ml.

Nous avons résumé ci-dessous les résultats concernant trois bactériophages : le coliphage T_1, un bactériophage *Proteus* ([7]) et le bactériophage staphylococcique *Twort.* La différence du titre de chaque préparation avant et après lyophylisation est exprimée en pourcentages d'activité et l'on a indiqué pour chaque épreuve une valeur moyenne résumant plusieurs expériences.

Préparations lyophylisées.	% d'activité après lyophylisation (*). Coliphage T_1.	Bactériophage *Twort.*	Bactériophage *Proteus.*
1° *Lysat brut.*			
Eau peptonée	68,11	11,40	64,57
» peptonée + chlorure de sodium	39,12	0,01	48,45
» peptonée + mannitol	35,33	1,58	42,81
2° *Lysat dialysé.*			
Dialyse simple	24,87	3,14	22,20
» + chlorure de sodium	1,97	5.10^{-5}	0,98
» + mannitol	1,19	2.10^{-4}	3,45
» + saccharose	70,19	5,26	72,82
» + moût de bière	74,23	11,61	58,93
3° *Bactériophage ultracentrifugé.*			
Eau peptonée	63,81	11,08	61,15
» peptonée + chlorure de sodium	41,97	0,02	39,79
» peptonée + mannitol	36,80	2,41	48,10
» + chlorure de sodium	0,90	5.10^{-5}	1,23
» + mannitol	4,12	5.10^{-5}	0,26
» + saccharose	57,71	3,91	73,82
» + moût de bière	51,69	8,67	57,40

(*) Titre avant lyophylisation : 1.10^8 à 1.10^9 corpuscules/ml.

Le comportement global des trois bactériophages examinés est assez homogène : la dialyse préalable entraîne dans tous les cas une diminution de la résistance à la lyophylisation; la notion très générale du rôle favorable des protecteurs sur la survie des microorganismes se vérifie complètement : seule varie l'amplitude de la réponse de chaque bactériophage à l'incorporation de telle ou telle substance dans le milieu de lyophylisation. Pour le bactériophage T_1 et le bactériophage *Proteus*, tous deux très résistants à la cryodessication, c'est avec le lysat dialysé et avec le culot d'ultracentrifugation que l'action des divers adjuvants se diversifie au maximum : la peptone et le saccharose limitent l'inactivation immédiate de ces virus après lyophylisation à moins de 40 % du nombre des corpuscules initialement présents. Au contraire celle-ci atteint plus de 90 % en présence du chlorure de sodium ou du mannitol.

La sensibilité du bactériophage *Twort* conduit à deux groupes de résultats très différents : suivant que le culot d'ultracentrifugation est resuspendu dans une solution de saccharose ou de chlorure de sodium, on obtient après lyophylisation soit une suspension encore très active, soit une préparation presque totalement inactivée.

Ainsi l'utilisation d'un lysat partiellement purifié par dialyse ou du bactériophage ultracentrifugé est d'un grand intérêt pour apprécier à sa juste valeur l'importance de certaines substances dans la lyophylisation des virus bactériens. En particulier, cette méthode nous a permis d'étendre aux bactériophages le remarquable pouvoir protecteur du moût de bière et de confirmer l'action nocive du mannitol au cours des dessiccations à basse température.

(1) P. Bréchot, L. Guibert et Croson, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 62-72.

(2) M. L. Campbell-Renton, *J. Path. Bact.*, 53, 1941, p. 371-384.

(3) R. I. N. Greaves in *Recent Research in Freezing and Drying*, Blackwell Oxford, 1960, p. 203-215.

(4) P. Hauduroy, in 2e *Cours Intern. Lyophyl.*, Lyon, 1960.

(5) H. Kwarta, *Acta Microbiol. Polon.*, 4, 1955, p. 3-10.

(6) R. H. Leach, D. F. Ohye et W. J. Scott, *J. Gen. Microb.*, 21, 1959, p. 658-665.

(7) J. F. Vieu, *Zbl. Bakt.*, *I. O.*, 171, 1958, p. 612-615.

(8) Microsublimateur « Usifroid, Type MS, 53.12 ».

(9) Congélateur centrifuge (« Usifroid »).

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

PHYSIOLOGIE BACTÉRIENNE. — *Dégradation du tryptophane par les Bactéries de la panse des Ruminants.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Lacoste** (¹), présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les Bactéries de la panse catabolisent le tryptophane par la voie indolique. Figurent parmi les produits de ce métabolisme : l'indole, les acides indole-acétique, indole-propionique et hydroxy-indole-acétique. Acide aminé à métabolisme lent, le tryptophane est un mauvais aliment azoté.

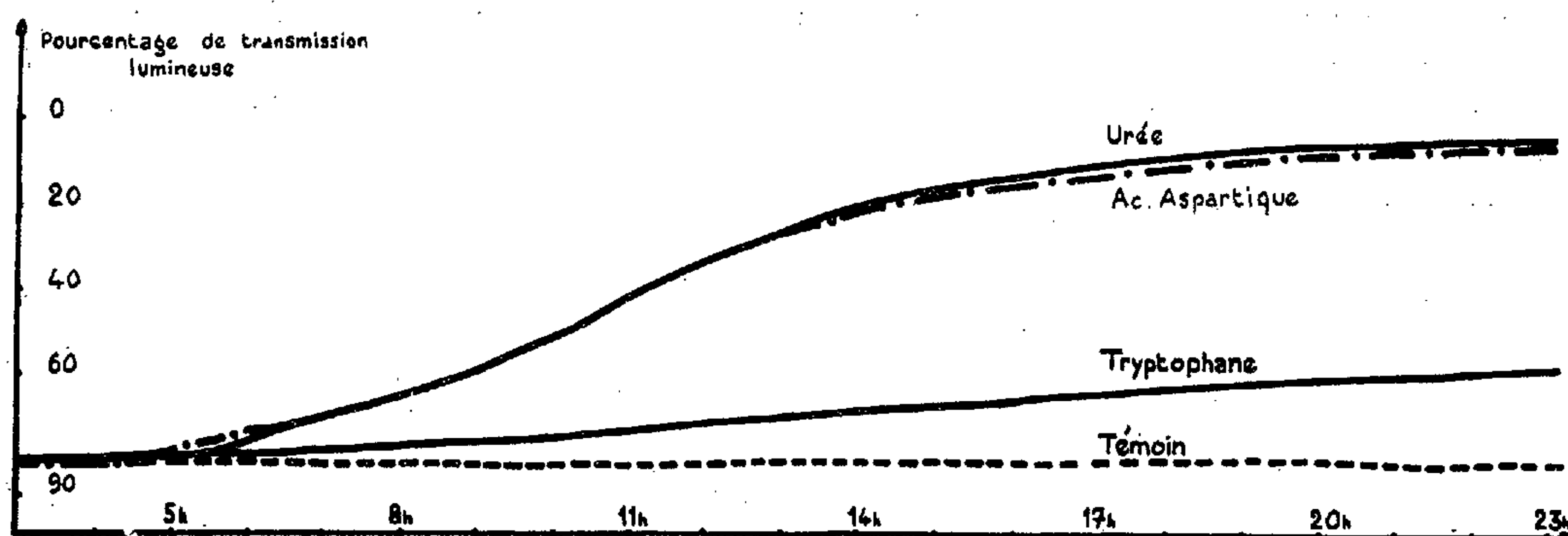
Les Bactéries peuvent cataboliser le tryptophane selon trois voies principales suivant les espèces :

a. la voie aromatique (aboutissant au catéchol);

b. la voie quinolique (aboutissant à l'acide cynurénique). Ces deux processus ont été décrits par Stanier (²) chez différentes souches de *Pseudomonas*;

c. la voie indolique, beaucoup plus générale, décrite par Hopkins et Code (²) chez *Escherichia coli.*

Une suspension lavée de Bactéries de rumen incubée pendant 24 h en présence de peptones, donne une réaction indole (uroroséine et Salkowski) légèrement positive; en présence de tryptophane, la réaction devient très fortement positive. En 1954, Spisni et Cappa (³) ont signalé pour la première fois la présence de composés indoliques dans le contenu de la panse des Bovins. Mais ils n'ont pas poussé plus loin leurs investigations. Nous avons, quant à nous, cherché à identifier les différents composés formés et à connaître leur origine et leur mode de formation.



Technique. — Les expériences sont réalisées *in vitro* avec des suspensions lavées de Bactéries prélevées sur des Bovins d'abattoir et sur un mouton porteur d'une fistule permanente.

10 mg de tryptophane sont mis à incuber dans 50 ml de suspension bactérienne à pH 6,8. Au cours des heures d'incubation, des échantillons sont prélevés pour des dosages d'azote ammoniacal et l'estimation du tryptophane restant.

Extraction des composés indoliques. — L'incubat de 24 h est acidifié à pH ≠ 3 avec HCl N et soumis à une extraction éthérée (2 fois 50 ml d'éther pour 50 ml d'incubat). Les extraits éthérés sont évaporés à froid et à l'obscurité. Le résidu est repris par 1 ml d'éthanol et soumis à la chromatographie.

Séparation et identification des composés indoliques. — L'extrait éthanolique est chromatographié sur papier dans cinq solvants différents. Les taches sont faites avec 50 μl sur papier Arches 302 et 304 et Whatmann 3

(1) Butanol, 4/acide acétique, 1/eau, 5: Arches 302 (descendant);

(2) Isopropanol, 10/NH_4OH, 1/eau, 1 : Whatmann 3 (ascendant);

(3) Butanol, 40/éthanol, 11/tampon $(NH_4)_2CO_3$, 19 : Arches 304 (ascendant);

(4) KCl à 20 % : Arches 302 (descendant);

(5) Ether de pétrole, 100/méthanol, 100/eau, 50 : Arches 302 (ascendant).

Les chromatogrammes sont séchés et révélés avec les réactifs d'Ehrlich, de Salkowski et la *p*-nitraniline diazotée. Les composés indoliques sont ainsi identifiés par leurs R_f, leurs réactions colorées caractéristiques et la migration de témoins internes.

Résultats. — Quatre composés indoliques ont été isolés dont les caractéristiques figurent sur le tableau suivant :

	R_f dans les solvants.					Réactions colorées.		
	1.	2.	3.	4.	5.	Ehrlich.	Salkowski	*p*-nitraniline diazotée.
Indole	0,92	0,92	0,92	0,00	0,40	Rose pourpre	Rose	Brun
» -acétique	0,87	0,50	0,36	0,62	0,00	Pourpre	Rose vif	Orange brun
Indole-propionique	0,92	0,60	0,45	0,36	–	»	Jaune pâle	Orange
Hydroxy-indole-acétique	–	0,43	0,30	–	–	Bleu vert	Bleu vert	–

20 à 25 % du tryptophane disparaissent en 8 h et la totalité en 24 h. Il est plus vite dégradé en milieu aérobie qu'anaérobie, mais les métabolites terminaux sont les mêmes.

— *L'acide indole-acétique* est le composé le plus abondant et le plus constant; il résulte de la désamination puis de la décarboxylation du tryptophane. Le pH optimal de cette réaction est aux environ de 7 (entre 6,8 et 7,2).

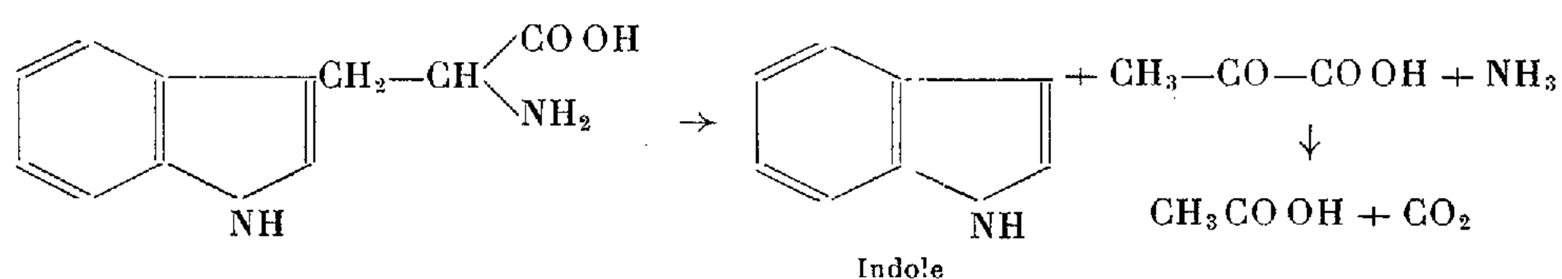
— *L'acide indole-propionique* résulte de la désamination du tryptophane, ce que confirme sa formation optimale qui est à pH 7,5.

— *L'acide hydroxy-indole-acétique*, moins fréquent sur nos chromatogrammes que les autres composés, provient de l'hydroxylation de l'acide indole-acétique.

Pour expliquer la formation de *l'indole* on peut envisager deux mécanismes :

1° raccourcissements successifs de la chaîne latérale du tryptophane par passages à l'acide indole-pyruvique ou indole-propionique, à l'acide indole-acétique, à l'acide indole-carboxylique et à l'indole;

2° coupure de la chaîne latérale [travaux de Woods et de Happold et Hoyle ([2])]. L'enzyme est la tryptophanase :



Une étude de l'influence du pH sur la formation de l'indole nous a montré deux optimums : l'un à pH 6,2 l'autre à pH 7,5. Or la tryptophanase d'*Escherichia coli* a son optimum d'action à pH 7,5.

Nous avons vérifié que l'acide indole-acétique n'était pas métabolisé à de tels pH. On peut donc penser que seule la tryptophanase entre en jeu dans la formation de l'indole et que ces deux optimums correspondent à des espèces différentes de Bactéries. Le mécanisme de ces réactions est confirmé par l'étude des dégagements gazeux de CO_2 au Warburg et le dosage de l'azote ammoniacal.

Le tryptophane est donc un acide aminé à métabolisme lent. Il lui faut 5 à 8 h d'incubation avant d'être attaqué. S'il est introduit dans un milieu de culture comme seule source d'azote, la croissance est très faible (*fig.* 1); c'est donc un mauvais aliment azoté.

Nos conclusions s'opposent à celles de Sirotnak et coll. ([4]) qui ont nié l'existence d'un catabolisme du tryptophane dans le rumen, parce qu'ils ne recherchaient que les acides volatils comme produit de ce catabolisme.

(*) Séance du 13 février 1961.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle J. Catala.

([2]) *In* C. E. Dalghiesh, *Adv. in Protein chem.*, 10, 1955, p. 33-150.

([3]) D. Spisni et V. Cappa, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 30, 1954, p. 1418-1419.

([4]) F. M. Sirotnak, R. N. Doetsch, R. E. Brown et J. C. Shaw, *J. Dairy Sc.*, 36, 1953, p. 1117-1123.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CANCÉROLOGIE. — *Sur la carcino-résistance du Cobaye.*
Note de M. **Michel Mosinger**, présentée par M. Robert Courrier.

Depuis 1944, nous avons consacré une série de publications à la capacité que présente le Cobaye de subir, sans réactions tumorales, l'administration de doses de substances cancérigènes (3.4-benzopyrène; 20-méthylcholanthrène; 9.10-diméthyl-1.2 benzanthracène) qui provoquent, chez le Rat et la Souris, à poids égal, des tumeurs malignes. Nous avons appelé (1944) cette propriété carcinorésistance (résistance à la cancérisation et, dans le cas particulier, résistance à la cancérisation par voie chimique).

Ainsi, la dose de 1 mg de 9.10-diméthyl-1.2 benzanthracène, en injection sous-cutanée, détermine des sarcomes chez un pourcentage élevé de rats de 200 g, tandis qu'une dose de 2 mg reste inopérante chez le Cobaye de 400 g de notre élevage, même lorsqu'on répète les injections à quatre semaines d'intervalle, pendant 4 à 6 fois.

Ce phénomène est d'autant plus frappant que la réaction locale précoce due à l'injection du produit cancérigène s'accompagne, chez le Cobaye comme chez le Rat, ainsi que nous l'avons constaté, de la production de cellules anormales, notamment de cellules à noyau géant et hyperchromatique et de mitoses atypiques.

A cette propriété, il faut ajouter la rareté des tumeurs spontanées chez le Cobaye (résistance à la cancérisation spontanée). Nous avons colligé, dans la littérature, près de 300 cas seulement de tumeurs bénignes et malignes du Cobaye dont un certain nombre sont, en outre, discutables. Personnellement, nous avons relevé, à l'autopsie de plus de 8 000 animaux ayant subi des traitements autres que les traitements par les hormones et les agents cancérigènes, cinq cas de tumeurs spontanées du Cobaye : un adénome sébacé; un adéno-fibrome mammaire; un embryome ovarien à prédominance nerveuse; un sarcome développé dans l'épididyme et comportant des zones d'angioréticulosarcome et d'ostéosarcome et un adénocystome germinatif de l'ovaire.

Cependant, on peut observer, chez le Cobaye, avec une certaine fréquence, divers processus prolifératifs hyperplasiques. Parmi ceux-ci, il convient de citer les phénomènes de segmentation parthénogénétique des ovocytes aboutissant à la formation de blastocytes (R. Courrier, 1923) et de formations chorio-épithéliales (L. Loeb, 1905-1932; R. Courrier et Ch. Oberling, 1923; Branca, 1925; Lelièvre, Peyron et Corsy, 1927; M. Athias, 1936) et que nous avons personnellement relevées.

Alors que le Cobaye présente une grande résistance vis-à-vis des cancérigènes synthétiques et une grande résistance à la cancérisation spon-

tanée, il réagit avec une grande facilité à l'administration de substances œstrogènes, par des tumeurs conjonctives et épithéliales multiples étudiées depuis Lipschutz et ses collaborateurs (1938) par de nombreux auteurs et nous-mêmes (blastomatose multiple œstrogène). Mais ces tumeurs, si elles peuvent devenir envahissantes, ne deviennent jamais malignes et sont susceptibles de régression (résistance à la cancérisation des tumeurs bénignes).

L'analyse du phénomène de la carcinorésistance du Cobaye nous a conduit à utiliser, chez cet animal, des doses élevées de substances cancérigènes.

1° Dans une série de 20 cobayes de 350 à 500 g, traités par quatre à six injections successives de 2,5 mg de 9.10-diméthyl-1.2 benzanthracène (DMB) en 3 à 6 mois, des sarcomes se sont développés dans la zone d'injection chez dix animaux, 5 à 7 mois après la première injection. Il s'agissait, chez sept animaux, de sarcomes fibroblastiques; chez deux animaux de rhabdomyosarcomes associés à des aspects de sarcome fibroblastique.

Chez deux animaux, il existait des métastases abdominales qui étaient massives dans un cas.

Un onzième animal était porteur, 6 mois après la première injection, de deux fibromes bénins de la paroi abdominale. Ces fibromes étaient encapsulés et présentaient la taille d'une noisette.

Chez les autres animaux, chaque injection du produit cancérigène aux doses indiquées, détermine une réaction locale hypertrophique qui finit par disparaître sans laisser de trace, bien que l'étude histologique de la réaction révèle des cellules atypiques.

2° Six animaux ont reçu une seule injection de 10 mg de DMB. Quatre sont morts de syndrome toxique dans les 8 jours consécutifs à l'injection. Les deux animaux restants ont reçu trois injections successives de 2,5 mg. L'un de ces animaux n'a rien présenté d'anormal. Le second (C. 11 809) a développé d'une part, un ostéosarcome dans la zone injectée, d'autre part une leucémie atypique à cellules jeunes.

3° Dix animaux ont reçu une injection initiale de 25 mg de diméthylbenzanthracène suivie de deux à trois injections sous-cutanées de 2,5 mg de produit cancérigène. Parmi ces animaux, cinq ont présenté des sarcomes sous-cutanés 5 mois et 7 mois après l'injection de la dose de 25 mg. Trois animaux sont morts à la suite d'un syndrome toxique général dans les deux mois. Les deux animaux restants sont guéris après avoir présenté une réaction tumoriforme dans la zone d'injection.

4° Six cobayes de 420 à 600 g ont reçu une seule implantation sous-cutanée (sous-mammaire gauche) de 50 mg de diméthylbenzanthracène. Chez trois animaux sont apparus des sarcomes fusocellulaires dans la zone d'implantation, histologiquement confirmés, au bout de 3, 4 et 6 mois

avec production de métastases abdominales dans ce dernier cas. Chez les trois autres animaux, les foyers d'injection sont devenus suppuratifs et le produit cancérigène a été éliminé par de larges fistules qui ont persisté pendant 9 à 12 mois sans apparition de sarcomes.

Essais de transplantation. — Des fragments de quatre tumeurs sarcomateuses différentes de Cobaye ont été implantés à 32 cobayes sains. Les greffes n'ont pris dans aucun cas. Nous avons ainsi constaté, chez les animaux de notre élevage, une résistance totale à la prise des greffes de sarcome diméthylbenzanthracénique. Nous rappellerons, cependant, que certains sarcomes (liposarcome de Murray) et la leucémie du Cobaye ont pu être transplantés avec succès.

Conclusions. — 1° Chez les cobayes de notre élevage, les doses faibles de 9.10-diméthyl-1.2 benzanthracène (2 mg/kg), en injection sous-cutanée, n'ont pas provoqué de sarcome, même après quatre à six injections répétées à quatre semaines d'intervalle.

2° Des doses plus élevées de produit cancérigène (5 à 7 mg/kg) injectées à quatre reprises à trois à quatre semaines d'intervalle, ont produit des sarcomes chez 50 % des animaux traités.

3° L'injection sous-cutanée de 25 mg de DMB suivie de deux à trois injections de 2,5 mg a produit des sarcomes chez 50 % des animaux traités.

4° L'implantation d'une dose de 50 mg a déterminé la production de sarcomes chez 50 % des animaux traités.

5° La carcinorésistance du Cobaye vis-à-vis des cancérigènes chimiques n'est donc pas absolue. Elle peut être vaincue par des doses élevées de DMB.

6° Des essais de transplantation des sarcomes obtenus à d'autres animaux ont été négatifs (résistance à la transplantation).

7° Le DMB peut produire, chez le Cobaye, en injection sous-cutanée, des fibromes bénins analogues à ceux obtenus avec les substances œstrogènes.

8° Nous avons obtenu, pour la première fois dans la littérature, une leucémie chez un cobaye par l'administration de DMB.

9° Dans les réactions tissulaires initiales dues au DMB, on peut relever des cellules atypiques à noyau monstrueux et hyperchromatique même chez les animaux résistants aux fortes doses. Ces cellules peuvent être considérées comme des cellules réactionnelles anormales ou comme des cellules cancéreuses latentes. En acceptant cette dernière hypothèse, les animaux résistants inhiberaient la prolifération de cellules cancéreuses latentes.

(Section carcinologique de l'Institut de Médecine légale, d'Hygiène industrielle et de Médecine du Travail de l'Université d'Aix-Marseille.)

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La délégation française au Xe **Congrès scientifique du Pacifique**, qui se tiendra à Honolulu du 21 août au 6 septembre 1961, est composée ainsi qu'il suit :

Chef de la délégation, M. **Roger Heim**, Membre de l'Académie des sciences; MM. **Henri Gaussen**, Correspondant, **Patrick O'Reilly**, **Jacques Forest**.

La Section de Médecine et Chirurgie, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Charles Laubry* :

En première ligne	M.	**Robert Debré**.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...	MM.	**Henri Benard**. **Maurice Lœper**.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...	MM.	**Lucien de Gennes**. **Raymond Turpin**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 55 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1961.

(*Suite et fin.*)

Université de Paris, Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer. *Faune terrestre et d'eau douce des Pyrénées orientales*, fasc. 5. *Thécamœbiens du sol*, par Louis Bonnet et Raymond Thomas. Paris, Hermann, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Traité de lyophilisation, par Louis Rey, Préface de P. Hauduroy. Paris, Hermann, 1960; 1 vol. 25 cm.

Extraits des *Ann. Fac. Sci. Saïgon*, 1960; *Introduction à l'étude de la forêt dense* (*Le massif de la boucle de la Da' Döng*), par J.-P. Barry, J. Boulbet, Phung Trung Ngan et H. Weiss. *Introduction à l'étude de la végétation des sables littoraux du Centre Viêt-Nam*, Notes I et II, par J.-P. Barry et Phung Trung Ngan; 2 fasc. 27,5 cm.

Érosion et écologie, par J.-P. Barry, in *Comptes rendus de la réunion technique d'Athènes de l'U. I. C. N.*, 1959, vol. II; 1 extrait 24 cm.

Dispositif protégé pour l'étalonnage des films servant à la dosimétrie du rayonnement X, par Valerija Paic, in *Physics in medicine and biology*, vol. 5, n° 2, 1960; 1 extrait 25,5 cm.

Goethes und Geoffroy Saint-Hilaires anatomische Studien und deren Bedeutung für die Entwicklung eines naturwissenschaftlichen Denkens, von Théophile Cahn. Weimar, Hermann Böhlaus Nachf., 1960; 1 fasc. 24 cm.

Manuel de base de l'ingénieur, rédigé par S. H : son Tideström. Tome II : *Physique, chimie, atomistique*, traduit par P. Chaumelle et J. Auxenfans. Paris, Dunod, 1961; 1 vol. 22,5 cm.

Cornell university symposium Papers on food and Health. Together with addresses made at the *dedication ceremony of the food research Building* at the *New York state agricultural experimental station.* Geneva, N. Y., May 5-6, 1960, bulletin n° 790; 1 fasc. 23 cm.

Leonhardi Euleri. *Commentationes astronomicæ ad theoriam pertubationum pertinentes*. Vol. primum, edidit Max Schürer. Series secunda, Opera mechanica et astronomica, vol. XXV. Auctoritate et impensis Societatis scientiarum naturalium helveticæ. Turici, Orell Füssli, 1960; 1 vol. 28,5 cm.

Leonhardi Euleri. *Lettres à une princesse d'Allemagne*. Accesserunt. *Rettung der Göttlichen offenbarung. Éloge d'Euler par le Marquis de Condorcet*, edidit Andreas Speiser. Vol. prius, series tertia, Opera physica miscellanea epistolæ, vol. XI. Turici, Orell Füssli, 1960; 1 vol. 28,5 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 FÉVRIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

M. **JEAN LECOMTE** (*) s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de rendre compte à l'Académie des deux missions qui m'avaient été confiées en Inde pour la représenter.

Du 30 décembre 1960 au 2 janvier 1961 a été célébré à Delhi et présidé par le Professeur S. K. Mitra, le 25e anniversaire du " National Institute of Sciences " qui possède, comme on le sait, une structure analogue à celle de la Société Royale de Londres, et qui se propose sensiblement les mêmes buts. Devant le Premier Ministre, le Pandit Jawaharlal Nehru, j'ai prononcé une allocution apportant les félicitations et les vœux de notre Compagnie. Le Professeur S. K. Mitra a fréquenté jadis, à la Sorbonne, le laboratoire de notre regretté confrère Charles Fabry.

Du 3 au 8 janvier s'est tenu à Roorkee, à environ 150 km au Nord-Est de Delhi, dans les bâtiments de la jeune Université de Technologie, le 48e Congrès de l' " Indian Science Congress Association ". Devant le Président de la République, le Docteur Rajendra Prasad, j'ai exprimé les souhaits de l'Académie pour le développement de cette Société savante, qui groupe des membres appartenant à toutes les disciplines scientifiques, depuis les Mathématiques jusqu'à la Biologie et à la Médecine. Généralement ces Congrès sont suivis par 4 à 5 000 personnes, mais les difficultés de logement à Roorkee avaient limité le nombre des participants à 3 000.

Votre délégué a aussi donné à Delhi et à Roorkee une Conférence générale ainsi que deux conférences sur des sujets limités, les unes et les autres concernant la spectrographie infrarouge et ses applications.

Après ces réunions, d'accord avec la Direction générale des Relations culturelles des Affaires étrangères, le Ministère de la Recherche scientifique à Delhi avait organisé une série de conférences, à Bombay, à Bangalore, à Cuttak et à Calcutta, qui ont permis à votre représentant de prendre de nouveaux contacts avec ses collègues indiens et de visiter divers laboratoires. Relativement aux impressions d'un précédent voyage en Inde en 1955, il faut noter de sérieux progrès dans l'équipement des laboratoires,

dans les facilités matérielles données aux chercheurs et dans l'accroissement du recrutement des jeunes scientifiques. Une exposition d'instruments scientifiques, fabriqués en Inde — présentée à Roorkee — n'aurait certainement pas réuni, en 1955, un aussi grand nombre de constructeurs. Au cours de son discours au " National Institute of Science ", le Premier Ministre a exprimé son désir de voir s'établir une meilleure coopération entre les chercheurs et les autorités chargées de procurer à la population un niveau de vie plus élevé. Cette préoccupation de conditions matérielles meilleures a également été exprimée publiquement, à diverses reprises, par le Président du Congrès de Roorkee, le Professeur N. R Dhar d'Allahabad, qui se montre fier de son diplôme de Doctorat, délivré par l'Université de Paris et qui conserve les sentiments de la francophilie la plus sincère.

Pour conclure, votre délégué, aussi bien dans les Congrès que dans les Universités et les Instituts qu'il a visités, a reçu un accueil chaleureux et émouvant de la part de ses collègues indiens.

(*) Séance du 20 février 1961.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Jean Jung** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de Géologie, par la mort de M. *Paul Fallot.*

M. **Paul Montel** est prié d'adresser, au nom de l'Académie des sciences, un message à la Municipalité de Syracuse à l'occasion des Cérémonies de célébration, pour le xxe siècle, des découvertes d'**Archimède.**

M. **André Danjon** dépose sur le Bureau de l'Académie le *Rapport d'activité du Comité national d'Astronomie* pour 1959-1960.

M. **Georges Chaudron** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Pierre Souchay intitulé : *Chimie générale. Thermodynamique chimique,* dont il a écrit la *Préface.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A, n° 261 : *Les nombres entiers, leurs problèmes et leurs mystères,* par Charles Pisot. — n° 262 : *Actions chimiques provoquées par les processus et les rayonnements nculéaires,* par Moïse Haïssinsky. — n° 263 : *Origine et destinée des reptiles,* par Jean-Pierre Lehman. — n° 264 : *Ondes, corpuscules et physique moléculaire,* par Marcel Rouault. — n° 265 : *Les biotransformations*

des substances médicamenteuses et toxiques, par RENÉ FABRE. — n° 266 : *L'évolution de la chimie des molécules géantes*, par GEORGES CHAMPETIER.

2° id. Série D, n° 72 : *Alexander von Humboldt et l'histoire de la découverte de l'électricité animale*, par KARL E. ROTHSCHUH. — n° 73 : *Les conditions sociales du progrès scientifique en Pologne au* XVIIIe *siècle*, par BOGDAN SUCHODOLSKI.

3° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude des états collectifs des noyaux lourds par excitation coulombienne*, par ROLAND BARLOUTAUD (Thèse, Paris).

4° id. *Contribution à l'étude de procédés d'obtention et des propriétés des solides finement divisés élaborés dans un réacteur à flamme*, par JEAN-PIERRE CUER.

5° *Ciba foundation symposium on quinones in electron transport.*

6° Afrique équatoriale française. Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du 1/500 000e. Levés effectués de 1951 à 1955. *Notice explicative sur la feuille de Libreville-est*, par M. AUBAGUE et J.-J. HAUSKNECHT, et *Carte*. — Levés effectués de 1953 à 1957. *Notice explicative sur la feuille de Fort-Crampel-ouest*, par G. POUIT, et *Carte*.

7° Républiques Centrafricaine, du Congo, Gabonaise et du Tchad. Institut équatorial de recherches et d'études géologiques et minières. Carte géologique de reconnaissance à l'échelle de 1/500 000e. Levés effectués de 1951 à 1955. *Notice explicative sur la feuille Ouanda-Djalle-est*, par R. DELAFOSSE, et *Carte*. — *Id. sur la feuille Sibiti-ouest*. Levés effectués de 1951 à 1956, par RENÉ BOINEAU et PIERRE NICOLINI, et *Carte*. — Levés effectués de 1951 à 1957. *Notice explicative sur la feuille Adré*, par J. GSELL et J. SONET, et *Carte*. Levés effectués de 1955 à 1957. *Notice explicative sur la feuille Ouanda-Djalle-ouest*, par R. DELAFOSSE, et *Carte*. — Levés effectués de 1957 à 1959. *Notice explicative sur la feuille Fort-Archambault-est*, par R. DELAFOSSE, et *Carte*.

8° Academia republicii populare Romîne. *Probleme actuale de biologie și stiinte agricole*. Lucrare dedicata Acad. Prof. Gheorghe Ionescu-Sisesti cu prilejul implinirii a 75 de ani.

9° Dunsink Observatory, Co. Dublin. *Cape Lyot heliograph results*. 1. *Light-curves of* 30 *solar flares in relation to sudden ionospheric disturbances*, by M. A. ELLISON, SUSAN M. P. MC KENNA and J. H. REID.

10° Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti. *Terminologija veterinarske i humanomedicinske parasitologije*, par IVO BABIC et SLAVKO PAVEŠIC.

11° Id. *Krš Jugoslavije* (*Carsus Iugoslaviæ*), 1 et 2.

12° Eesti NSV teaduste Akadeemia. *Materialys ovechtchanija po voprosam neotektonitcheskikh dvijenij v pribaltike* (*Matériaux du colloque sur la question des mouvements néotectoniques sur le littoral de la Baltique*). — *Eksperi-*

mentaalbioloogia instituudi uurimused (*Travaux de l'Institut de biologie expérimentale*), I. — *Eesti geograafia seltsi publikatsioonid* (*Publications de la Société de géographie de l'Esthonie*), 1 et 2.

13° Id. Commission for nature conservation. *Nature conservation in the Estonian S. S. R.*, par E. KUMARI.

14° Id. Geoloogia Instituut. *Eesti geoloogia. Bibliograafia*, 1840-1959 (*Géologie de l'Esthonie*).

15° Id. Institute of zoology and botany. *Forest research in the Estonian S. S. R.* — *Metsanduslik kirjandus*, 1945-1958 (*Littérature sur la sylviculture*).

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de M. *Charles Laubry*, décédé.

Le nombre des votants étant de 60, le scrutin donne les résultats suivants :

M. Robert Debré	obtient...........	45	suffrages
M. Maurice Lœper	—	6	—
M. Henri Bénard	—	3	—
M. Lucien de Gennes	—	2	—
Bulletins blancs	—	4	

M. **ROBERT DEBRÉ**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ENSEMBLES. — *Une généralisation de la raréfaction.* Note de M. **Maurice Fréchet.**

En définissant la « raréfaction », Émile Borel a imposé trois limitations à la catégorie des ensembles de mesure nulle auxquels s'applique sa définition. En modifiant légèrement cette définition, nous avons pu nous affranchir de ces limitations et pourtant obtenir certaines propriétés de la raréfaction ainsi généralisée.

Introduction. — Émile Borel a donné une définition de la « raréfaction » d'un ensemble de mesure nulle qui permet de distinguer des raréfactions inégales parmi les ensembles de mesure nulle. Il soumet cette définition à trois limitations. Il est certainement intéressant d'étudier les propriétés particulières que peut avoir la raréfaction quand on ne considère que les ensembles de mesure nulle soumis à ces trois limitations.

Mais nous croyons que les propriétés les plus importantes de la raréfaction *peuvent être conservées* quand on s'affranchit de ces limitations. C'est ce que nous espérons montrer dans ce qui suit. Nous y modifierons légèrement définitions, notations et terminologie de Borel, tout en maintenant son idée essentielle : distinguer entre deux ensembles de mesure nulle d'après la rapidité de la convergence de séries de longueurs d'intervalles associées à ces deux ensembles.

Abandon de la première limitation. — Dans son étude de la raréfaction [1], Borel ne considère parmi les ensembles de mesure nulle que ceux qui sont mesurables B selon la terminologie de Lebesgue. Dans ce qui suit, nous ne tiendrons pas compte de cette limitation. Quand nous dirons d'un ensemble E qu'il est de mesure nulle, cela voudra dire seulement que, quel que soit $\varepsilon > 0$, on peut « couvrir » E par une suite dénombrable S d'intervalles de longueur totale $< \varepsilon$ (couvrir E signifiant que tout point de E est *intérieur* à l'*un*, au moins, des intervalles de S). C'est d'ailleurs la première définition qui avait été donnée par Borel (avant Lebesgue).

Pour simplifier, les ensembles de mesure nulle que nous considérerons dans cette Note seront seulement des ensembles *linéaires* (formés chacun de points d'une droite *illimitée*, éventuellement variable d'un ensemble à l'autre).

Avant de définir la raréfaction, il nous sera utile de définir ce que nous appellerons les *suites majorantes* et de préciser quelques propriétés de la *rapidité de convergence* d'une série (en définissant *de façon nouvelle* la comparaison de deux telles rapidités).

Suite majorante. — Borel a démontré (et l'on voit aisément) que : pour qu'un ensemble E soit de mesure nulle, *il faut et il suffit* qu'il existe au moins une suite d'intervalles qui *majore* E. *Nous appelons ainsi* toute suite $\mathcal{S}$ (E) d'intervalles, qui est dénombrable, formée d'intervalles distincts, dont la série des longueurs des intervalles est convergente, qui *surcouvre* E [c'est-à-dire est telle que tout point de E soit intérieur à *une infinité* d'intervalles de $\mathcal{S}$ (E) distincts] et enfin on suppose que cette suite soit dépourvue d'intervalles *superflus* (c'est-à-dire d'intervalles n'ayant à leur intérieur aucun élément de E).

L'ensemble E_1 des points qui sont intérieurs chacun à une infinité d'intervalles de $\mathcal{S}$ (E) distincts, comprend évidemment E. On voit facilement qu'il est compris dans sa fermeture $\overline{E}$. Quand E est fermé, $\mathcal{S}$ (E) définit donc complètement E.

Comparaison des convergences. — Soient deux séries convergentes à termes positifs

$$s = u_1 + u_2 + \ldots + u_n + \ldots,$$
$$t = v_1 + v_2 + \ldots + v_n + \ldots,$$

s_n et t_n les sommes de leurs n premiers termes.

Selon Borel, la série s converge plus rapidement que la série t, si le quotient des restes de même rang des deux séries, soit $(t - t_n)/(s - s_n)$, tend vers l'infini avec n.

A notre avis, dans un tel cas, on devrait dire plutôt que s converge *beaucoup plus* rapidement que t.

Nous proposons donc d'adoucir cette condition de la manière suivante.

A partir de maintenant, nous dirons que s *converge plus rapidement que* t *quand la plus petite des limites* (pour $n \to \infty$) *de ce rapport* $\rho_n = (t - t_n)/(s - s_n)$ *est supérieure à l'unité;* ou, ce qui revient au même, quand les valeurs de ρ_n, à partir d'un certain rang, sont supérieures à un nombre fixe, lui-même supérieur à 1. On écrira

$$\text{Rap. } s \succ \text{Rap. } t. \tag{1}$$

Tout naturellement, on dira que les rapidités de convergence de deux séries s et t sont « *du même ordre* » et l'on écrira

$$\text{Rap. } s \approx \text{Rap. } t, \tag{2}$$

quand aucune des deux séries s ou t ne converge plus rapidement que l'autre. On dira aussi que s' converge *au moins aussi rapidement* que la série s'' quand s'' ne converge pas plus rapidement que s'. Et l'on écrira

$$\text{Rar. } s' \succsim \text{Rar. } s''.$$

Il est clair que, pour s et t donnés, on a nécessairement *une et une seule* des relations

$$\text{Rap. } s \succ \text{Rap. } t, \quad \text{Rap. } t \succ \text{Rap. } s, \quad \text{Rap. } s \approx \text{Rap. } t,$$

la dernière étant équivalente à

(3) $$\text{Rap.}\, t \approx \text{Rap.}\, s.$$

On voit immédiatement que *la relation*

$$\text{Rap.}\, s \succ \text{Rap.}\, t$$

est transitive.

Par contre, la relation (2) *n'est pas transitive.* Il suffit de donner un contre-exemple. Prenons

$$s - s_n = e^{-(2n+1)^2}, \qquad \sigma - \sigma_n = e^{-4n^2};$$

$$t - t_n = \begin{cases} s - s_n & \text{pour } n \text{ pair,} \\ \sigma - \sigma_n & \text{pour } n \text{ impair.} \end{cases}$$

On a alors

$$\text{Rap.}\, s \approx \text{Rap.}\, t; \qquad \text{Rap.}\, t \approx \text{Rap.}\, \sigma$$

et pourtant

$$\text{Rap.}\, s \succ \text{Rap.}\, \sigma.$$

Il est utile de noter que si l'on a

$$\text{Rap.}\, s \succ \text{Rap.}\, t \qquad \text{et} \qquad \text{Rap.}\, t \succsim \text{Rap.}\, \sigma,$$

on a

(4) $$\text{Rap.}\, s \succsim \text{Rap.}\, \sigma.$$

Remarque. — Si s, σ et t étaient des *nombres* positifs, des relations $s > t$, $t \geq \sigma$, on tirerait $s > \sigma$. On peut donc se demander si, par analogie, on ne pourrait améliorer la relation (4). Or l'exemple ci-dessus montre qu'il n'en est rien. On a, en effet, dans cet exemple

$$\text{Rap.}\, s \succ \text{Rap.}\, \sigma, \qquad \text{Rap.}\, \sigma \succsim \text{Rap.}\, t$$

et pourtant

$$\text{Rap.}\, s \approx \text{Rap.}\, t,$$

on *n'a donc pas*

$$\text{Rap.}\, s \succ \text{Rap.}\, t.$$

Changement de l'ordre des termes. — Quand, dans une série convergente et à termes positifs, on change l'ordre des termes, on sait que certaines propriétés sont conservées : la série reste convergente et garde la même somme. On pourrait penser que de même la rapidité de sa convergence reste du même ordre. Il est vrai qu'il en est ainsi quand, par exemple, on ne change les ordres que d'un nombre fini de termes. Mais il n'en est pas nécessairement de même pour un changement quelconque. C'est ce que montre le contre-exemple suivant. Soit la série $s = \sum_n q^n$, où $0 < q < 1$, qui est convergente et à termes > 0. Permutons chaque terme de rang pair $2p$ avec le terme de rang impair 3^p. On peut démontrer que la série s *converge plus rapidement* que la série obtenue par ce changement d'ordre.

Pour compléter, on remarque d'abord que si une série t est convergente et à termes > 0, on peut changer l'ordre de ses termes de façon que ceux-ci aillent sans croître. Et l'on démontre alors que la *série obtenue* t' *converge au moins aussi rapidement que* t.

Théorème. — *Si* λ *est une série infinie obtenue en supprimant des termes dans une série,* s, *convergente et à termes positifs, on a*

$$\text{Rap.}\,\lambda \succeq \text{Rap.}\,s.$$

Abandon de la troisième limitation. — Borel ne compare les rapidités de convergence de deux séries à termes positifs (au moins en ce qui concerne leur intervention dans la raréfaction) que si les convergences de ces termes sont « régulières ». Il est inutile de préciser ici le sens de cet adjectif, car ni nos définitions, ni nos démonstrations ne font intervenir de restrictions générales sur les convergences envisagées. (Mais, bien entendu, il peut y avoir des propriétés intéressantes qui soient spéciales à ces convergences « régulières »).

Raréfaction. — *Seconde limitation.* — Borel ne définit la comparaison des raréfactions de deux ensembles E, F, de mesure nulle, que si, parmi les suites S (E) d'intervalles majorant E, il en existe au moins une S_0 (E) qui converge *plus* rapidement que toutes les autres S (E) et s'il existe une suite S_0 (F) majorant F qui joue le même rôle parmi les suites S(F) majorant F.

Mais observons que S_0 (E) étant donnée, on peut toujours former une suite S'_0 (E) majorant E, distincte de S_0 (E) et qui converge au moins aussi rapidement que S_0 (E) contrairement à la définition de S_0 (E). Ainsi, *comprise littéralement*, la seconde limitation de Borel ne peut jamais être réalisée.

Il est clair qu'en réalité, Borel a voulu dire que S_0 (E) doit seulement converger *au moins aussi* rapidement que tous les S (E). C'est l'interprétation de la seconde limitation que nous adopterons dans la suite.

Cette seconde limitation est effective. Il existe, en effet, des ensembles de mesure nulle qui ne vérifient pas cette seconde limitation. Tel est tout ensemble *réduit à un point*.

Comparaison des raréfactions. — I. Quand E, F sont soumis à sa seconde limitation, Borel dit que E est plus raréfié que F si l'on a

$$\text{Rap.}\,S_0(E) \succ \text{Rap.}\,S_0(F).$$

II. Pour éviter le recours à cette seconde limitation, dont nous avons noté qu'elle est effectivement restrictive, *nous modifierons* légèrement la définition précédente de Borel.

Soient donc deux ensembles absolument quelconques, de mesure nulle, E, F; *nous dirons que* E *est plus raréfié que* F, *s'il existe une*

suite $S_1(E)$ *majorant* E *qui converge plus rapidement que toute suite* S(F) *majorant* F; nous écrirons alors

(5) $$\text{Rar. } E \succ \text{Rar. } F.$$

On peut démontrer que *cette relation est incompatible* avec

(6) $$\text{Rar. } F \succ \text{Rar. } E.$$

Lorsqu'aucune de ces deux relations n'a lieu, nous dirons que les raréfactions de E et de F sont *du même ordre* et nous écrirons

(7) $$\text{Rar. } E \approx \text{Rar. } F.$$

Il est clair que pour E, F donnés, *une et une seule* des relations (5), (6) et (7) est vérifiée.

Nous dirons que E est *au moins aussi raréfié* que F, quand F n'est pas plus raréfié que E et nous écrirons

$$\text{Rar. } E \succsim \text{Rar. } F.$$

La *condition nécessaire et suffisante* pour qu'il en soit ainsi est qu'à toute suite $t = S(F)$ majorant F soit associée une suite $S_t(E)$ majorant E telle que

$$\text{Rap. } S_t(E) \succsim S(F).$$

Transitivité. — I. Quand

$$\text{Rar. } E \succ \text{Rar. } F \quad \text{et} \quad \text{Rar. } F \succ \text{Rar. } G$$

on a

$$\text{Rar. } E \succ \text{Rar. } G.$$

II. Quand

$$\text{Rar. } E \succ \text{Rar. } F \quad \text{et} \quad \text{Rar. } F \succsim \text{Rar. } G$$

on a

$$\text{Rar. } E \succsim \text{Rar. } G.$$

Considérons le cas où les ensembles de mesure nulle, G, H, sont soumis à la seconde limitation de Borel. Alors si E est *plus* raréfié que F au sens de Borel, E est *au moins* aussi raréfié que F à notre sens et si E est *plus* raréfié que F à notre sens, E est *au moins* aussi raréfié que F au sens de Borel.

Mais si E ou F n'est plus soumis à la seconde limitation, la définition de Borel n'a plus de sens et la nôtre conserve sa signification.

— Les théorèmes suivants établissent un lien entre les « grandeurs » d'un ensemble de mesure nulle et de sa raréfaction.

I. Si E est un sous-ensemble d'un ensemble F de mesure nulle, alors

$$\text{Rar. } E \succsim \text{Rar. } F.$$

II. Si l'on déplace un ensemble E de mesure nulle par translation, la raréfaction de E reste du même ordre.

— Parmi les raréfactions possibles, *il y a un maximum.* Et ce maximum est atteint par les raréfactions des ensembles *dénombrables*, celles-ci étant toutes *du même ordre.*

Remarque. — On pourrait, si l'on voulait, prolonger la comparaison des raréfactions, en représentant par $1/n$ la « superraréfaction » d'un ensemble de n points et en convenant que les ensembles infinis sont moins superraréfiés que chacun des ensembles finis.

(1) É. Borel, *Éléments de la théorie des ensembles*, Albin Michel, Paris (*voir* p. 163 à 199).

HYDRAULIQUE. — *Stabilisation des cheminées d'équilibre par l'emploi de résistances liquides.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Procédé permettant de stabiliser une cheminée d'équilibre de section inférieure à la section limite de Thoma en laissant constante la puissance absorbée par le réseau.

Dans la marche sur réseau séparé, une cheminée d'équilibre, de section F inférieure à la section limite de Thoma F_{TH} peut être le siège d'oscillations amorties, si l'on asservit convenablement la puissance électrique à la puissance hydraulique, au lieu de la maintenir constante.

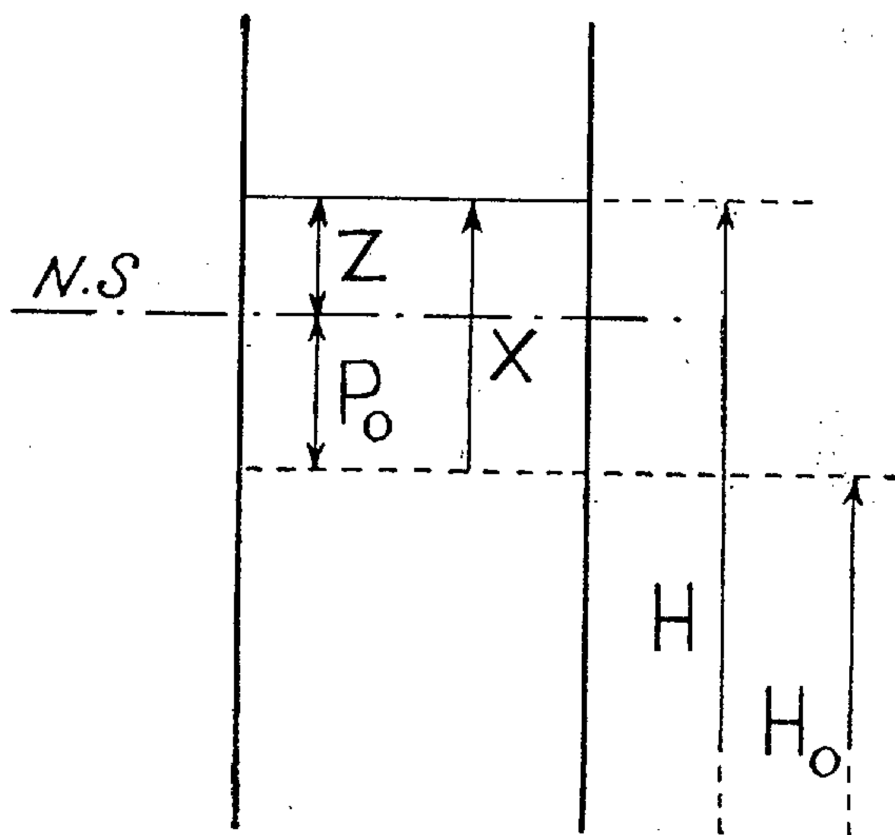
Toutefois, cet asservissement a le grave inconvénient de provoquer des variations périodiques de la tension ou de la fréquence ou de ces deux éléments.

Nous allons montrer qu'on peut stabiliser la chambre d'équilibre, en laissant constante la puissance $Q_0 H_0$ absorbée par le réseau, si l'on fait absorber, dans des conditions convenables, la puissance excédentaire correspondant aux oscillations positives ($X = Z - P_0 > 0$), par des résistances liquides, sans utiliser de dispositif spécial pour les oscillations négatives ($X < 0$).

1° Durant les oscillations positives, le dispositif d'asservissement agit sur la tension appliquée aux bornes des résistances liquides de telle sorte qu'elles absorbent une puissance telle que soit réalisée à chaque instant la condition

$$QH = Q_0 H_0 (1 + K\lambda), \qquad \text{avec} \quad H = H_0(1 + \lambda),$$

Q_0, Q, H_0, H représentant le débit et la hauteur de chute correspondant respectivement au régime permanent étudié (Q_0, H_0) et à l'instant considéré de l'oscillation (Q, H) (*fig.*).



Pour limiter la puissance absorbée par les résistances liquides, nous supposerons K compris entre o et 1.

L'étude mathématique classique des oscillations conduit à l'équation différentielle suivante entre quantités relatives, avec les notations habituelles

$$\frac{d^2 x}{dt'^2} - 2a'\frac{dx}{dt'} + b'x = 0, \qquad (0)$$

avec

$$a' = 2\pi\left[\frac{1-K}{2h_0} - p_0\right], \qquad b' = 4\pi^2\left[1 - \frac{2p_0(1-K)}{h_0}\right]. \qquad (1)$$

Le demi-discriminant Δ' de l'équation caractéristique peut se mettre sous la forme

$$\Delta' = 4\pi^2\left[\left(\frac{1-K}{2h_0} + p_0\right)^2 - 1\right] = 4\pi^2\left[\frac{1-K}{2h_0} + p_0 + 1\right]\left[\frac{1-K}{2h_0} + p_0 - 1\right].$$

Compte tenu des valeurs pratiques des divers termes, b' est toujours positif tandis que a' a un signe dépendant de p_0; on a

$$a' < 0 \quad \text{pour} \quad p_0 > \frac{1-K}{2h_0}. \qquad (2)$$

Le signe de Δ' dépend également de p_0 et l'on a

$$\Delta' < 0 \quad \text{pour} \quad p_0 < 1 - \frac{1-K}{2h_0}. \qquad (3)$$

Nous adoptons un réglage tel qu'on ait

$$\frac{1-K}{2h_0} < p_0 < 1 - \frac{1-K}{2h_0}, \qquad (4)$$

c'est-à-dire

$$a' < 0, \quad \Delta' < 0. \qquad (5)$$

Dans ces conditions, l'équation caractéristique admet des racines imaginaires et l'on a, avec une origine du temps convenable, l'équation suivante pour la première oscillation positive du plan d'eau :

$$x = A' e^{a't'} \sin\frac{2\pi t'}{T'}, \quad \text{avec} \quad T' = \frac{2\pi}{\sqrt{-\Delta'}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{1-K}{2h_0} + p_0\right)^2}}. \qquad (6)$$

On a également

$$v = \frac{1}{2\pi}\frac{dx}{dt'} = \frac{1}{2\pi}A' e^{a't'}\left[a'\sin\frac{2\pi t'}{T'} + \frac{2\pi}{T'}\cos\frac{2\pi t'}{T'}\right].$$

Si v_0 est la valeur initiale de v, correspondant à $x = 0$, on a

$$A' = v_0 T'$$

et

$$x = v_0 T' e^{a't'} \sin\frac{2\pi t'}{T'}. \qquad (7)$$

A l'instant relatif $T'/2$, x devient nul et v prend la valeur

$$v_1 = -v_0\, e^{\frac{a'T'}{2}}. \tag{8}$$

2° Ensuite, x devient négatif, le dispositif d'asservissement éliminant les résistances liquides qui ne jouent plus aucun rôle tant qu'on a $x < 0$ et dans l'équation différentielle (o), a', b', Δ', sont remplacés par

$$a'' = 2\pi\left[\frac{1}{2h_0} - p_0\right], \qquad b'' = 4\pi^2\left[1 - \frac{2p_0}{h_0}\right]; \tag{9}$$

$$\Delta'' = 4\pi^2\left[\left(\frac{1}{2h_0} + p_0\right)^2 - 1\right] = 4\pi^2\left[\frac{1}{2h_0} + p_0 + 1\right]\left[\frac{1}{2h_0} + p_0 - 1\right].$$

Nous supposons que la condition de Thoma n'est pas satisfaite puisque, sans cela, il n'y aurait pas de problème de stabilité, c'est-à-dire qu'on a

$$p_0 < \frac{1}{2h_0} < 1 - \frac{1}{2h_0}, \tag{10}$$

h_0 étant, en pratique, nettement supérieur à l'unité, ce qui donne

$$a'' > 0, \qquad \Delta'' < 0. \tag{11}$$

En raisonnant comme ci-dessus et en prenant comme nouvelle origine du temps le début de cette descente, on voit que l'équation de cette première descente en oscillation amplifiée ($a'' > 0$) s'écrit

$$x = v_1 T'' e^{a''t'} \sin\frac{2\pi t'}{T''}, \tag{12}$$

avec

$$T'' = \frac{2\pi}{\sqrt{-\Delta''}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{1}{2h_0} + p_0\right)^2}} \tag{13}$$

et à l'instant $T''/2$ où x redevient nul la vitesse a pour valeur

$$v_2 = -v_1\, e^{\frac{a''T''}{2}} = v_0\, e^{\frac{1}{2}(a'T' + a''T'')}. \tag{14}$$

3° Pour que les oscillations s'amortissent, il faut que v_2 soit inférieur à v_0, d'où la condition d'amortissement

$$a'T' + a''T'' < 0 \tag{15}$$

ou encore, $a'T'$ étant négatif et $a''T''$ positif :

$$a'^2 T'^2 > a''^2 T''^2.$$

En remplaçant a', T', a'', T'' par leurs valeurs en fonction de K, on aboutit à la condition de stabilité équivalente

$$K > \frac{2}{h_0 - 2p_0}\left[h_0 - p_0 - 2p_0 h_0^2(1 - 2p_0^2)\right]. \tag{16}$$

4° On vérifie aisément que le rapport des amplitudes de deux oscillations consécutives de même signe (rapport de deux montées consécutives, ou rapport de deux descentes consécutives) est égal au rapport des vitesses homologues φ_2 et φ_0, c'est-à-dire à

$$e^{\frac{1}{2}(a'T' + a''T'')}.$$

5° Le rapport d'amplitudes entre une montée et la descente qui lui succède est

$$\frac{x_M}{x_D} = -e^{\left[\frac{a'T'}{2} + \frac{a''T''}{2\pi}\lambda'' - \frac{a'T'}{2\pi}\lambda'\right]}\sqrt{\frac{a'^2 + \dfrac{T'^2}{4\pi^2}}{a''^2 + \dfrac{T''^2}{4\pi^2}}}, \tag{17}$$

avec

$$\operatorname{tg}\lambda'' = -\frac{2\pi}{a''T''}, \qquad \operatorname{tg}\lambda' = -\frac{2\pi}{a'T'}$$

les angles λ' et λ'' étant compris entre o et π.

(*) Séance du 20 février 1961.

MINÉRALOGIE. — *Réaction d'échange des ions sodium par les ions potassium dans la néphéline. Application à l'étude du système néphéline-kalsilite.* Note (*) de Mmes **Geneviève Debron**, **Gabrielle Donnay**, MM. **Jean Wyart** et **Germain Sabatier**.

Étude des équilibres d'échange des ions Na^+ et K^+ à 500° C dans la néphéline. Existence d'une combinaison définie $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$. Prévision des associations néphéline-kalsilite-feldspaths alcalins stables à 500° C.

Dans ces dernières années, l'étude des réactions d'échange d'ions alcalins, déjà bien connues dans le cas des zéolithes, a été étendue aux feldspaths. Nous exposerons dans cette Note quelques expériences portant sur un autres tectosilicate, la néphéline, qui permet également d'observer ce type de réaction.

La néphéline n'existant dans la nature qu'à l'état de cristaux très petits, difficiles à séparer, et de composition variable, nous avons préféré partir d'une néphéline préparée par synthèse et de formule théorique $Na_4Al_4Si_4O_{16}$. Dans ce but, un mélange en proportions convenables de silicate de soude et d'alumine a été chauffé pendant 4 jours, à 730° C sous une pression d'eau de 800 bars. La masse entière cristallise, dans ces conditions, en petits prismes de néphéline d'une quinzaine de microns, sur lesquels nous avons opéré.

Ce produit a été soumis à l'action de solutions aqueuses plus ou moins concentrées de chlorure de potassium, à 500° C sous une pression de 650 bars. Une partie du sodium est alors rapidement remplacée par du potassium et, au bout de 48 h, un équilibre s'établit entre les cristaux et la solution.

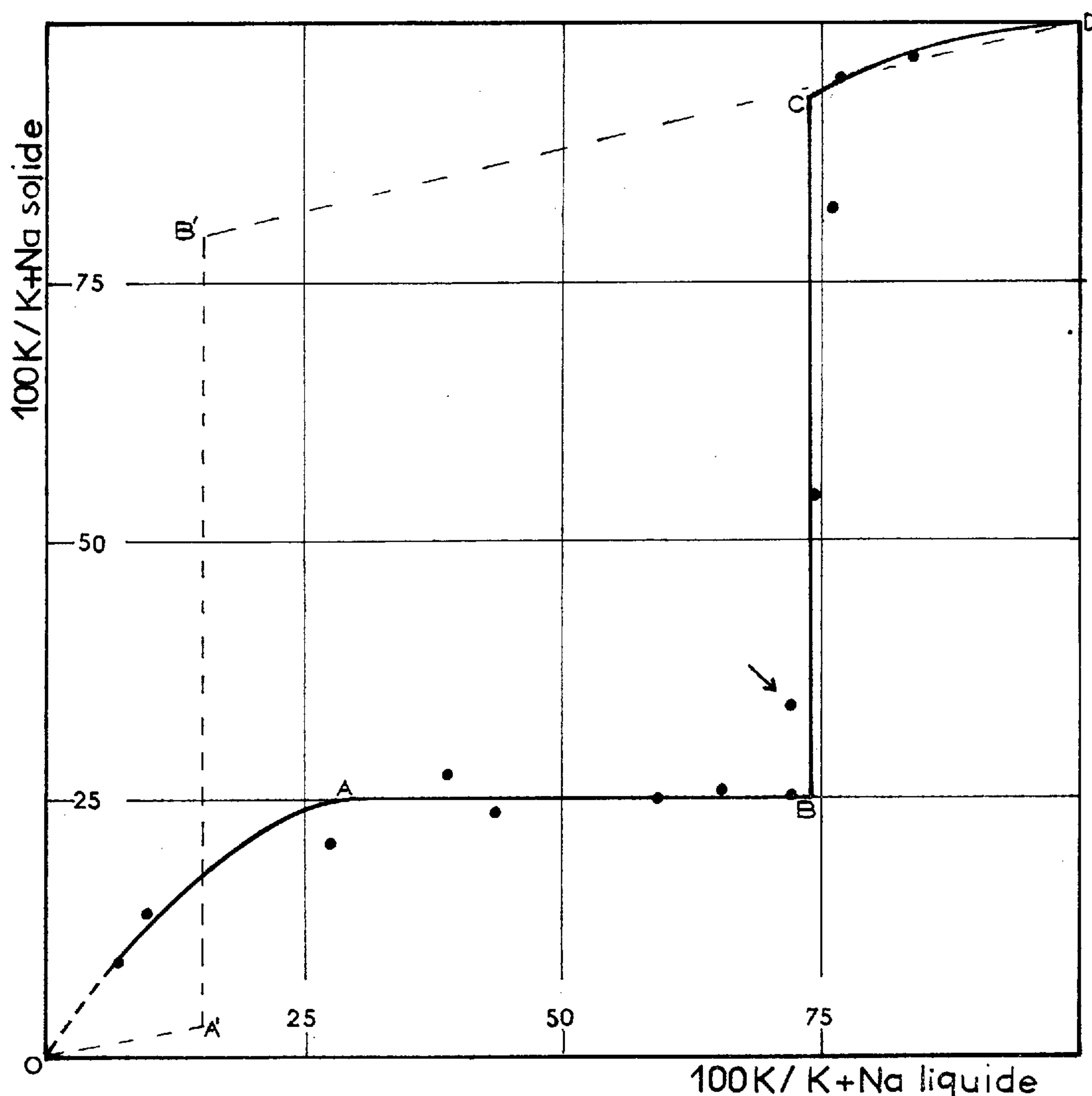
Nous avons étudié cet équilibre par des dosages du sodium et du potassium effectués sur le solide et la solution. La figure montre les résultats obtenus. La composition du solide est représentée en ordonnées en atomes de potassium pour 100 atomes alcalins $100\ K/(K + Na)$; la composition de la solution est exprimée en abscisses par un rapport analogue; en effet, dans la mesure où l'on peut admettre que les coefficients d'activité des ions Na et K sont égaux, ce qui est au moins approximativement réalisé dans nos expériences où les solutions sont diluées (> 43 g KCl/l), les concentrations n'interviennent que par leur valeur relative.

Les points expérimentaux dessinent une courbe d'allure compliquée très différente de ce qu'on obtiendrait si le système néphéline-kalsilite formait une solution solide simple. Aussi avons-nous effectué des diagrammes de diffraction de rayons X de tous les produits obtenus. On peut alors interpréter plus aisément la courbe :

Partie OA : nous avons une phase solide unique à structure de néphéline qui s'enrichit en potassium lorsque le rapport $K/(K + Na)$ croît dans la solution.

Partie AB : nous avons encore une phase néphéline unique, mais dont la composition ne dépend plus de celle de la solution, et qui répond à la formule simple $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$.

Partie BC : le solide est formé dans cette région de deux phases distinctes, une phase néphéline dont la composition est représentée par le point B,



une phase kalsilite correspondant au point C. Conformément à la règle des phases, ces deux minéraux ne coexistent à température donnée qu'avec une seule solution de composition définie par le rapport 100 K/(K+Na)=74. Ce tracé suppose qu'il n'existe pas dans les conditions de température et de pression où nous avons opéré, de néphéline plus riche en potassium que le composé correspondant au point B. C'est ce que suggère l'existence des raies très apparentes de la kalsilite dans le diffractogramme de rayons X du produit marqué par une flèche sur la figure. Il n'est cependant pas

complètement exclu qu'en fait, le point anguleux B ne doive être remplacé par une partie courbe correspondant à un domaine étroit où existerait une néphéline homogène plus riche en potassium que $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$.

Partie CD : la néphéline a disparu et nous sommes en présence de kalsilite tenant en solution solide une petite quantité de sodium.

Le trait le plus remarquable de ce diagramme est de mettre en évidence l'existence d'une néphéline de composition $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$ qui se comporte comme un composé défini. Rappelons que l'existence d'un tel composé était déjà fortement suggérée par diverses raisons cristallographiques [1], par des expériences de synthèses [2] et par la fréquence de cette composition dans la nature.

Nous avons tracé à partir de l'origine une ligne OA continue et régulière. La position des points expérimentaux n'exclut cependant pas qu'il puisse exister une singularité le long de cette ligne qui serait en relation avec la discontinuité observée [3] dans les paramètres de la néphéline pour la composition $K_{0,125}Na_{3,875}Al_4Si_4O_{16}$. Mais l'imprécision des mesures d'une part, et le manque de données expérimentales au voisinage de cette composition, d'autre part, ne permettent pas de trancher la question.

Ces expériences permettent également de préciser la composition des termes extrêmes des « perthites » néphéline-kalsilite qu'on a reproduits le long de BC. Les compositions représentées par les points B et C sont en bon accord avec celles qu'on peut lire à 500° C sur la courbe de démixtion donnée par O. F. Tuttle et J. V. Smith [4].

Il est intéressant de comparer notre diagramme à celui précédemment établi à la même température pour les feldspaths alcalins [5] et que nous avons reporté dans la figure en pointillé (OA′ = albite, A′ B′ = perthite, B′ D = orthose). Deux phases en équilibre avec une même solution étant en équilibre entre elles, le diagramme permet de prévoir les associations néphéline-kalsilite-feldspaths alcalins qui seraient en équilibre à 500° C. On voit, en particulier, que pour des milieux qui ne sont ni très riches en sodium, ni très riches en potassium, c'est l'association néphéline $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$-orthose qu'on doit observer. C'est bien celle qui est la plus fréquente dans la nature.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) M. J. Buerger, G. E. Klein et G. Donnay, *Amer. Min.*, 39, 1954, p. 805.
(2) J. Wyart et M. Christophe-Michel Lévy, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 1955, p. 577.
(3) G. Donnay, J. F. Schairer et J. D. H. Donnay, *Miner. Mag.*, 32, 1959, p. 93.
(4) O. F. Tuttle et J. V. Smith, *Amer. J. Sc.*, 256, 1958, p. 571.
(5) J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 444.

(*Laboratoire de Minéralogie, Sorbonne
et Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution of Washington.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *L'Anguille européenne succombe-t-elle sans se reproduire* ? Note de M. **Maurice Fontaine.**

Les données d'ordre physiologique actuellement acquises, en particulier celles obtenues par l'auteur et ses collaborateurs, ne permettent pas d'envisager favorablement une réponse positive à cette question.

On sait que, selon Schmidt, l'Atlantique nord est peuplé par deux espèces d'Anguilles (*Anguilla anguilla* et *Anguilla rostrata*), qui se reproduiraient dans sa partie occidentale. *Anguilla anguilla* viendrait effectuer sa croissance en Europe ou en Afrique du Nord, et retournerait frayer, puis succomberait dans les eaux de sa naissance, alors qu'*Anguilla rostrata* envahirait les eaux douces de l'Amérique du Nord et du Groenland, puis reviendrait frayer et mourir aux lieux de sa naissance, proches de ceux d'*Anguilla anguilla*.

Récemment, D. W. Tucker (1) a rassemblé plusieurs arguments en faveur d'une thèse toute différente. Pour lui, les deux espèces définies par J. Schmidt ne seraient que des écophénotypes d'une seule et même espèce, *Anguilla anguilla*, leurs caractères distinctifs (notamment le nombre des vertèbres) étant déterminés par les différences de température rencontrées par les prélarves d'Anguille, en différents points de l'aire de ponte. Les Anguilles européennes ne retourneraient pas à l'aire de ponte, elles périraient dans les eaux continentales, et la permanence de l'espèce serait maintenue par la reproduction des populations d'Anguille américaine.

Divers arguments, apportés par Tucker en faveur de cette nouvelle thèse, ont été critiqués par d'Ancona (2), Jones (3), Deelder (4). Or, dans sa réponse à ce dernier auteur, Tucker (5) tire argument des travaux de « Fontaine et son école » pour défendre sa thèse, et écrit que mes collaborateurs et moi-même avons représenté l'état de l'Anguille argentée comme marqué de « debility ». En fait, nous avons employé le mot d' « asthénie » (6) qui ne présente pas, dans notre langue, la même signification que « débilité », et notre opinion est la suivante : L'Anguille en migration catadrome et en eau douce présente souvent, lors des crues d'automne ou d'hiver, un comportement asthénique transitoire, dû à un début de déminéralisation ou de déséquilibre ionique et à la basse température des eaux, comportement qui disparaît quand l'Anguille pénètre dans les eaux saumâtres. Cette asthénie transitoire ne peut donc être interprétée comme étayant la thèse de Tucker. D'autres observations ne sont pas favorables à cette conception d'Anguilles quittant notre continent dans une si mauvaise condition qu'elles ne tarderaient point à succomber en eau de mer.

1° Les femelles et mâles argentés manifestent, contrairement aux Civelles et Anguilles jaunes, un métabolisme respiratoire un peu plus

intense en eau de mer qu'en eau douce [7]. Les Anguilles argentées passant d'eau douce en eau de mer rétablissent plus rapidement et plus complètement que les Anguilles jaunes le point de congélation de leur milieu intérieur à sa valeur initiale. Leur osmorégulation, vis-à-vis d'un milieu hypertonique, apparaît donc plus efficace que celle des Anguilles jaunes [8]. Ce caractère est sans doute en rapport avec le précédent, le fonctionnement de mécanismes osmorégulateurs entraînant une dépense d'énergie. En accord avec ces observations, signalons les résultats de Colombo et Cecchini [9], selon lesquels existent dans les branchies des Anguilles argentées beaucoup plus de cellules sécrétrices de chlorures que dans les branchies des Anguilles jaunes.

Ces résultats ne laissent pas l'impression que l'Anguille argentée est simplement chassée des eaux douces par un déséquilibre hydrominéral et que sa décrépitude *supposée* s'accentue rapidement en mer jusqu'à l'issue fatale, mais bien plutôt qu'elle apparaît, à certains égards, comme préadaptée à son futur milieu, l'eau de mer, qui lui permet de rétablir un équilibre hydrominéral et probablement neuro-endocrinien passagèrement compromis, comme nous l'avons constaté pour le jeune Saumon smolt, en migration catadrome [10], [11].

2° De plus, rappelons qu'on constate très généralement, chez les poissons migrateurs, avant leur migration reproductrice, et quand celle-ci s'accompagne d'anorexie, un rapport entre l'importance des dépôts lipidiques constitués dans la période de prémigration et l'ampleur de la migration qui va suivre. Or l'importance des réserves lipidiques élaborées dans le muscle, dans le foie, dans le mésentère de l'Anguille au cours de sa transformation d'Anguille jaune en Anguille argentée [12] laisse présumer une migration longue et représentant une importante dépense d'énergie.

3° Enfin, nous avons réalisé, au cours d'une expérience de plusieurs mois en eau de mer, et par injection de prolans, la maturation génitale complète d'Anguilles mâles [13]. Dans nos premières expériences, ces Anguilles avaient succombé aussitôt après la fraye, mais ultérieurement [16] nous avons obtenu des individus mûrs, survivant longtemps à cette maturité (l'un d'eux, dans une eau de mer de salinité égale à 32 ‰, ayant survécu quatre mois à la première émission de laitance). Rien ne permet donc d'affirmer que les Anguilles mâles ne puissent atteindre leur aire de ponte et la maturité génitale. Sans doute, la maturité complète de l'Anguille femelle n'a pas encore été obtenue en dépit des tentatives effectuées par divers biologistes, mais, dans un aquarium d'eau de mer à courant rotatif, de telle sorte que les Anguilles soient entraînées à nager de façon quasi continue, nous avons pu conserver, en très bon état, pendant plusieurs mois, des Anguilles argentées recevant des traitements hormonaux variés, tels ceux relatés ci-dessous, et qui ont été accompagnés d'une très nette évolution génitale. L'injection d'une préparation d'hormone thyréotrope purifiée [14], pendant un mois, selon un protocole qui sera ultérieurement

décrit, a entraîné une augmentation très significative du rapport gonosomatique R. G. S. ([15]) et du diamètre ovulaire ([16]). L'administration alternée de prolans, d'hormone gonadotrope sérique et de monobenzoate d'œstradiol ([17]) a permis d'obtenir des maturations très importantes ([18]). Chez l'un des individus ayant subi ce traitement, et gardé pendant huit mois dans l'eau de mer animée d'un mouvement rotatif, nous avons observé un R. G. S. de 11 et des ovules sortant du pore génital par simple pression de l'abdomen.

En résumé, l'étude physiologique de l'Anguille d'avalaison en eau douce et après transfert en eau de mer — en particulier la durée de la survie dans ce dernier milieu, accompagnée d'activité motrice soutenue et de maturation des organes génitaux — ne permet d'apporter aucun argument en faveur de l'hypothèse de Tucker.

([1]) D. W. Tucker, *Nature*, 183, 1959, p. 495.
([2]) U. d'Ancona, *Nature*, 183, 1959, p. 1405.
([3]) J. W. Jones, *Nature*, 184, 1959, p. 1281.
([4]) C. L. Deelder, *Nature*, 185, 1960, p. 589.
([5]) D. W. Tucker, *Nature*, 185, 1960, p. 591.
([6]) O. Callamand et M. Fontaine, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 298 et 357; M. Fontaine et O. Callamand, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 448.
([7]) A. Raffy, *Ann. Inst. Océan.*, 13, 1933, p. 259-393.
([8]) S. Boucher-Firly et M. Fontaine, *C. R. Soc. Biol.*, 112, 1933, p. 462.
([9]) G. Colombo et S. Cecchini, *Atti Acad. nazion. Lincei, R. C. Cl. Sc. fis. mat. nat.*, Ital., 27, 1959, p. 136.
([10]) M. Fontaine, *Biol. Rev.*, 29, 1954, p. 390-418; *Experientia*, 16, 1960, p. 1-6.
([11]) M. M. Chartier-Baraduc, *Bull. Centre Études et Rech. Sc. Biarritz*, 3, 1960, p. 19.
([12]) S. Boucher-Firly, *Ann. Inst. Océan.*, 15, 1935, p. 217-327.
([13]) M. Fontaine, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1312.
([14]) Produit Organon.
([15]) R. G. S. = (Poids des organes génitaux/Poids du corps) × 100.
([16]) M. Fontaine, résultats inédits.
([17]) Extrait d'urine de femme enceinte, gonadotrophine sérique Roussel, ovocycline Ciba.
([18]) M. Fontaine et O. Callamand, résultats inédits.

(Laboratoires de Physiologie du Muséum national d'Histoire naturelle et de l'Institut Océanographique.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Affinité planaire d'un système diophantien linéaire à domaine rationnel.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On démontre, pour un domaine rationnel, ce qu'on a vu précédemment pour un domaine entier (1) : le nombre de solutions du système, fonction du rapport d'affinité, satisfait une relation de récurrence et a une fraction génératrice.

Notation. — $\Phi_a(n)$ désigne une fonction de n, de période a, et $\{\pi(i)\}$ *le polynome ordonné* $\pi(i)$, *où toute puissance* i^r *est remplacée par* i_{n-r}. $\varepsilon_a = 1$ si a divise n, sinon $\varepsilon_a = 0$.

Théorème. — *Soient* P *un polyèdre k-dimensionnel, rationnel dans un réseau à k dimensions d'axes* $OX_1, OX_2, \ldots, OX_k$, P_n *le polyèdre déduit de* P *par la transformation* $X'_1 = nX_1$ (n *entier*), *et* i_n, p_n *les nombres de points entiers intérieurs et périphériques de* P_n. *On pose* $i_n + p_n = j_n$. *Soient* $a_1 X_1 + b_1 X_2 + \ldots + v_1 X_k = u_1$, *où* $(a_1, b_1, \ldots, v_1, u_1) = 1$ *et* $a_1 \geq 0$, *une des variétés linéaires* $(k-1)$*-dimensionnelles qui limitent* P *et* $\pi(t)$ *le produit* $(1-t^{a_1})(1-t^{a_2})\ldots(1-t^{a_m})$ (*où figurent les* a *de toute la frontière de* P), *simplifié de manière que* $(1-t)^2$ *soit son seul facteur multiple.*

1° i_n, j_n, p_n *ont la forme* $an + \Phi(n)$ (2), *où* $\Phi(n)$ *a pour période le plus petit commun multiple de* $a_1, a_2, \ldots, a_m$;

2° i_n, j_n *et* p_n *satisfont la même relation de récurrence* $\{\pi(i)\} = 0$;

3° i_n, j_n *et* p_n *ont des fractions génératrices*

$$\frac{f(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty i_n t^n, \qquad \frac{g(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty j_n t^n, \qquad \frac{h(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty p_n t^n,$$

où $f(t)$, $g(t)$, $h(t)$ *sont des polynomes de moindre degré que* $\pi(t)$. *Par convention, si* P *est convexe,* $j_0 = j'$, $i_0 = -i'$, $p_0 = j_0 - i_0 = j' + i'$, i' *et* j' *se rapportant au polyèdre* P′ *à* $(k-1)$*-dimensions, projection de* P *sur l'hyperplan* $OX_2, OX_3, \ldots, OX_k$ *parallèlement à* OX_1 (3).

Remarque. — *Si aucune des variétés linéaires qui limitent* P *n'est parallèle à* OX_1, la fraction $h(t)/\pi(t)$ est simplifiable par $1-t$ et $\pi(t)$ simplifié n'a que des racines simples, sans quoi a ne serait pas nul dans $p_n = an + \Phi(n)$. *On est alors conduit pour* p_n *à une formule de récurrence plus simple.*

1° Soit H un point entier intérieur à P′. La parallèle d à OX_1 par H coupe deux faces

$$a_1X_1 + b_1X_2 + \ldots + v_1X_k = u_1, \qquad a_2X_1 + b_2X_2 + \ldots + v_2X_k = u_2,$$

de P en A et B (4), de dénominateurs a_1 et a_2. Le segment A_nB_n, de longueur réticulaire l, découpé dans d par P_n, se déduit de AB par l'homothétie

entière (H, n). Donc $j_{A_nB_n} = ln + \Phi_{a_1}(n) + \Phi_{a_2}(n)$, qui donne $j_{A_0B_0} = 1$. Le nombre de points entiers périphériques de A_nB_n est $p_{A_nB_n} = \Psi_{a_1}(n) + \Psi_{a_2}(n)$, qui donne $p_{A_0B_0} = 2$. Par suite, $i_{A_nB_n} = j_{A_nB_n} - p_{A_nB_n} = ln + \varphi_{a_1}(n) + \varphi_{a_2}(n)$, qui donne $i_{A_0B_0} = -1$. Donc $i_n = \sum i_{A_nB_n}$ est de la forme $an + \Phi(n)$ de l'énoncé, avec $i_0 = -i'$. De même j_n et p_n, avec $j_0 = j'$ et $p_0 = j' + i'$.

2° Soit $i_n = \lambda u + \Phi_{a_1}(n) + \Phi_{a_2}(n) + \ldots + \Phi_{a_m}(n)$ et

$$\pi(t) = (1 - t^{a_1})(1 - t^{a_2}) \ldots (1 - t^{a_m})$$
$$= 1 - \sum t^{a_\alpha} + \sum t^{a_\alpha + a_\beta} - \sum t^{a_\alpha + a_\beta + a_\gamma} + \ldots + (-1)^m t^{a_1 + a_2 + \ldots a_m}.$$

Il faut montrer que

$$F = i_n - \sum i_{n-a_\alpha} + \sum i_{n-a_\alpha-a_\beta} - \sum i_{n-a_\alpha-a_\beta-a_\gamma} + \ldots + (-1)^m i_{n-a_1-a_2-\ldots-a_m} = 0.$$

λn s'en va dans F, car les signes (+) et (—) y figurent en même nombre, comme dans les facteurs $1 - t^{a_\alpha}$. Chaque terme tel que λa_1 disparaît, car son coefficient dans F est

$$1 - C^1_{m-1} + C^2_{m-1} + \ldots + (-1)^m C^{m-1}_{m-1} = (1-1)^{m-1} = 0.$$

F peut encore s'écrire, en séparant les termes dont l'indice renferme a_1,

$$\left[i_n - \sum i_{n-a_\alpha} + \sum i_{n-a_\alpha-a_\beta} + \ldots + (-1)^{m-1} i_{n-a_2-a_3-\ldots-a_m}\right]$$
$$- \left[i_{n-a_1} - \sum i_{n-a_\alpha-a_1} + \sum i_{n-a_\alpha-a_\beta-a_1} + \ldots + (-1)^{m-1} i_{n-a_2-\ldots-a_m-a_1}\right].$$

Pour deux termes correspondants des deux crochets, les indices diffèrent de a_1. Comme $\Phi_{a_1}(N) = \Phi_{a_1}(N - a_1)$, les fonctions de période a_1 disparaissent dans F, de même que $\Phi_{a_2}, \Phi_{a_3}, \ldots, \Phi_{a_m}$.

3° $\pi(t).(i_0 + i_1 t + i_2 t^2 + \ldots + i_n t^n + \ldots)$ est un polynome $f(t)$ de degré inférieur à $s = a_1 + a_2 + \ldots + a_m$, car le coefficient de t^n $(n \geq s)$ est F. Donc $f(t)/\pi(t) = \sum_0^\infty i_n t^n$. Cette fraction est simplifiable de manière que son nouveau dénominateur renferme $(1-t)^2$ comme seul facteur multiple, sans quoi sa décomposition en éléments simples conduirait pour i_n à une forme autre que $an + \Phi(n)$.

Applications diophantiennes :

Ex. 1 :

$$nX + 2Y > 2n, \qquad -2nX + 3Y < 5n, \qquad 3nX + 4Y < 12n.$$

Affinité $Y' = nY$ d'un triangle P_1. Les coefficients de Y montrent que le nombre de solutions entières $N_n = an + \Phi_{12}(n)$ et que

$$\pi(t) = (1 - t^3)(1 - t^4) = 1 - t^3 - t^4 + t^7.$$

D'où immédiatement

$$N_n - N_{n-3} - N_{n-4} + N_{n-7} = 0.$$

$i' = 8$, donc $i_0 = -8$. Dans P_n, pour n de 1 à 6, $i = 5, 10, 20, 23, 36, 40$.

Donc

$$f(t) \equiv (1 - t^3 - t^4 + t^7)(-8 + 5t + 10t^2 + 23t^4 + 36t^5 + 40t^6 + \ldots)$$
$$= -8 + 5t + 10t^2 + 28t^3 + 26t^4 + 21t^5 + 10t^6.$$

Par décomposition en éléments simples de la fraction $f(t)/\pi(t) = \sum_0^\infty N_n t^n$, on trouve

$$N_n = \frac{23n}{3} - \frac{14}{3} - 2(-1)^n - \cos\frac{n\pi}{2} - \frac{2\sqrt{3}}{9}\cos(4n-1)\frac{\pi}{6}$$
$$= \left\| \frac{23n - 14}{3} - 2(-1)^n - \cos\frac{n\pi}{2} \right\|,$$

en observant que l'harmonique $|(2\sqrt{3}/9)\cos(4n-1)(\pi/6)| < 1/2$. Ou encore

$$N_n = \left\| \frac{23n - 8}{3} - 3\varepsilon_2 - 2\varepsilon_4 \right\|.$$

Remarque. — Le contour du triangle P_n porte $p_n = 6 + \varepsilon_3 + 6\varepsilon_2 + 4\varepsilon_4$ points entiers.

Ex. 2 :

$$2nX + 2nY + 2Z \leqq 9n, \qquad nX + nY - 2Z \geqq 0, \qquad X, Y, Z \geqq 0.$$

Affinité, $Z = nZ$ d'un pentaèdre P_1. Par les coefficients de Z,

$$N_n = an + \Phi_2(n) \qquad \text{et} \qquad \pi(t) = (1-t)(1-t^2) = 1 - t - t^2 + t^3,$$

qui donne

$$N_n - N_{n-1} - N_{n-2} + N_{n-3} = 0.$$

Pour le triangle (0, 0, 0) [(9/2), 0, 0] [0, (9/2), 0], projection de P_1 sur XOY, $j' = 15$. Donc $j_0 = 15$. Dans P_1 et P_2 on compte $j_1 = 22$, $j_2 = 40$. Donc

$$g(t) \equiv (1 - t - t^2 + t^3)(15 + 22t + 40t^2 + \ldots) = 15 + 7t + 3t^2.$$

La décomposition en éléments de $g(t)/\pi(t) = \sum_0^\infty N_n t^n$ fournit

$$N_n = \frac{25n}{2} + \frac{11(-1)^n}{4} + \frac{49}{4},$$

ou

(1) $$N_n = \frac{1}{2}(25n + 19 + 11\varepsilon_2).$$

Remarque. — Si > remplace les $\geqq$ dans l'ex. 2, $N'_n = (1/2)(11n - 7 - 5\varepsilon_2)$. (1) répond aussi au système :

Ex. 3 :

$$2nX + 2nY + 2Z + T = 9n, \qquad nX + nY - 2Z + T = 0, \qquad X, Y, Z, T \geqq 0.$$

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) Notes [33] et [32], *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1085 et 971.

(2) *Si* P *figure dans un réseau de plus de k dimensions et n'est pas parallèle à* OX_1, i_n, j_n, p_n *sont des fonctions périodiques de n.*

(3) *On peut se passer de cette règle,* car la récurrence donne i_0 par $i_1, i_2, \ldots, i_s$; de même pour j_0 et p_0. *Si* P *est concave,* la règle est plus compliquée. Appelons verticale toute parallèle à OX_1, menée par un point entier de l'hyperplan $OX_2, OX_3, \ldots, OX_k$. *Soient i' le nombre de segments verticaux intérieurs à* P *et p' le nombre de points périphériques de* P *situés sur des verticales;* si une verticale a en commun avec la frontière de P tout un segment, on convient de le compter pour une unité dans p'. *Alors* $i_0 = -i'$, $p_0 = p'$ *et* $j_0 = p_0 + i_0 = p' - i'$.

(4) Pour simplifier nous supposons ici que P est convexe.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Séries de Taylor pour les intégrales de formes différentielles sur les variétés analytiques complexes.* Note (*) de M. **François Norguet**, présentée par M. Jean Leray.

Les dérivées partielles de formes différentielles extérieures, définies par M. J. Leray [1], interviennent dans une formule qui généralise le développement des fonctions analytiques en série de Taylor convergente, et qui englobe un résultat de Stieltjes, publié par H. Poincaré [2].

1. Soit X une variété analytique complexe, de dimension n, et soit m un nombre entier vérifiant $m \leq n$. Soit $(S_i)_{1 \leq i \leq m}$ [resp. $(\tilde{S}_i)_{1 \leq i \leq m}$] une famille de sous-variétés analytiques de X, de codimension 1, régulièrement plongées, en position générale, et admettant dans X des équations globales minimales $s_i = 0$ (resp. $\tilde{s}_i = 0$), $1 \leq i \leq m$. Soit $S = \bigcap_{1 \leq i \leq m} S_i$ $\left(\text{resp. } \tilde{S} = \bigcap_{1 \leq i \leq m} \tilde{S}_i\right)$; soit δ (resp. $\tilde{\delta}$) le cobord composé défini par la famille ordonnée $(S_i)_{1 \leq i \leq m}$ [resp. $(\tilde{S}_i)_{1 \leq i \leq m}$].

Nous désignerons par N_+ l'ensemble des nombres entiers positifs ou nuls, et par N_+^m l'ensemble des suites de m éléments de N_+; si p est une telle suite, nous désignerons par p_i son $i^{\text{ième}}$ terme, et nous poserons

$$|p| = \sum_{1 \leq i \leq m} p_i, \qquad p! = \prod_{1 \leq i \leq m} p_i!.$$

Théorème 1. — *Hypothèses.* — *a. Supposons qu'il existe une famille* $(\omega_{ij})_{1 \leq i \leq m,\, 1 \leq j \leq m}$ *de fonctions holomorphes dans* X, *vérifiant*

$$d\tilde{s}_i = \sum_{1 \leq j \leq m} \omega_{ij}\, ds_j \qquad (1 \leq i \leq m).$$

b. Soit ψ *une forme différentielle extérieure, indéfiniment différentiable dans* X, *vérifiant*

$$\left(\bigwedge_{1 \leq i \leq m} ds_i\right) \wedge d\psi = 0.$$

c. Soit σ *(resp.* $\tilde{\sigma}$*) une classe d'homologie compacte de* S *(resp.* $\tilde{S}$*) telles qu'il existe un ouvert* $\Omega \subset X - (S \cup \tilde{S})$ *et une classe d'homologie* τ *de* Ω, *vérifiant les conditions :*

(i) $\delta(\sigma)$ [*resp.* $\tilde{\delta}(\tilde{\sigma})$] *est l'image naturelle de* τ *par l'inclusion de* Ω *dans* $X - S$ *(resp.* $X - \tilde{S}$*)*;

(ii) $|1 - (s_i/\tilde{s}_i)| < 1$, $1 \leq i \leq m$, *dans* Ω.

Conclusion. — *Alors nous avons la décomposition en série convergente :*

$$\int_{\tilde{\sigma}} \psi = \sum_{p \in N_+^m} \frac{1}{p!} \int_{\sigma} \left. \frac{\partial^{|p|}\left[(\text{dét}\,\omega)\left(\prod_{1 \leq i \leq m} (s_i - \tilde{s}_i)^{p_i}\right)\psi\right]}{\partial s_1^{p_1}\, \partial s_2^{p_2} \ldots \partial s_m^{p_m}} \right|_S,$$

où dét ω *désigne le déterminant de la matrice* $(\omega_{ij})_{1 \leq i \leq m,\, 1 \leq j \leq m}$.

Démonstration. — En vertu de la théorie des résidus composés, nous avons

$$(2i\pi)^m \int_{\tilde{\sigma}} \psi = \int_{\tau} \varphi, \qquad \varphi = \Big(\bigwedge_{1 \leq i \leq m} \frac{d\tilde{s}_i}{\tilde{s}_i} \Big) \wedge \psi ;$$

or, dans Ω, nous avons la décomposition en série convergente

$$\varphi = \sum_{p \in N_+^m} \varphi_p, \qquad \varphi_p = (\text{dét}\,\omega) \Big(\bigwedge_{1 \leq i \leq m} (s_i - \tilde{s}_i)^{p_i} \frac{ds_i}{s_i^{p_i+1}} \Big) \wedge \psi,$$

d'où résulte, en vertu de la théorie des résidus :

$$(2i\pi)^m \int_{\tilde{\sigma}} \psi = \int_{\tau} \varphi = \sum_{p \in N_+^m} \int_{\tau} \varphi_p = (2i\pi)^m \sum_{p \in N_+^m} \int_{\sigma} \text{Rés}^m(\varphi_p) ;$$

on obtient le théorème en exprimant le résidu composé à l'aide de dérivées partielles.

2. Soit, de plus, $(v_i)_{1 \leq i \leq m}$ une famille de fonctions holomorphes dans X, vérifiant les conditions suivantes :

(i) v_i ne s'annule en aucun point de S_i, pour $1 \leq i \leq m$;

(ii) il existe une famille $(\alpha_{ij})_{1 \leq i \leq m,\, 1 \leq j \leq m}$ de fonctions holomorphes dans X, vérifiant

$$dv_i = \sum_{1 \leq i \leq m} \alpha_{ij}\, ds_j \qquad (1 \leq i \leq m).$$

THÉORÈME 2. — *Il existe une famille* $(\varepsilon_i)_{1 \leq i \leq m}$ *de nombres réels positifs, dépendant seulement de* $(s_i)_{1 \leq i \leq m}$ *et de* $(v_i)_{1 \leq i \leq m}$, *telle que les hypothèses suivantes entraînent la conclusion ci-dessous.*

Hypothèses. — a. Supposons qu'on ait $s_i - \tilde{s}_i = h_i v_i$, $1 \leq i \leq m$, *les nombres complexes* h_i *vérifiant* $|h_i| < \varepsilon_i$, $1 \leq i \leq m$.

b. Soit ψ *une forme différentielle extérieure, indéfiniment différentiable dans* X, *vérifiant*

$$\Big(\bigwedge_{1 \leq j \leq m} ds_i \Big) \wedge d\psi = 0.$$

c. Soit σ *une classe d'homologie compacte de* S, *et soit* $\tilde{\sigma}$ *la classe d'homologie de* $\tilde{S}$ *obtenue par variation continue de* σ *en fonction des paramètres complexes* t_i, $1 \leq i \leq m$, *sur les variétés définies par les équations simultanées* $s_i - t_i v_i = 0$, $1 \leq i \leq m$.

Conclusion. — Alors nous avons la décomposition en série convergente :

$$\int_{\tilde{\sigma}} \psi = \sum_{p \in N_+^m} \Big(\prod_{1 \leq i \leq m} \frac{h_i^{p_i}}{p_i!} \Big) \int_{\sigma} \frac{\partial^{|p|} \Big[(\text{dét}\,\omega) \Big(\prod_{1 \leq i \leq m} v_i^{p_i} \Big) \psi \Big]}{\partial s_1^{p_1} \partial s_2^{p_2} \ldots \partial s_m^{p_m}} \Bigg|_S$$

où dét ω *désigne le déterminant de la matrice* $I - (h_i \alpha_{ij})_{1 \leq i \leq m;\, 1 \leq j \leq m}$, *et* I *la matrice unité à m lignes et m colonnes.*

Corollaire. — *Pour $m = 1$, nous avons, sous les mêmes hypothèses :*

$$\lim_{h_1 \to 0} \frac{\int_{\tilde{\sigma}} \psi - \int_{\sigma} \psi}{h_1} = \int_{\sigma} \frac{\partial[(1 - h_1 \alpha_{11}) v_1 \psi]}{\partial s_1}\Big|_{S}$$

Cas particulier 1. — *Si les fonctions v_i sont constantes et égales à 1, nous avons*

$$\int_{\tilde{\sigma}} \psi = \sum_{p \in \mathbb{N}_+^m} \left(\prod_{1 \leq i \leq m} \frac{h_i^{p_i}}{p_i !} \right) \int_{\sigma} \frac{\partial^{|p|} \psi}{\partial s_1^{p_1} \ldots \partial s_m^{p_m}} \Big|_{S}$$

et, pour $m = 1$,

$$\lim_{h_1 \to 0} \frac{\int_{\tilde{\sigma}} \psi - \int_{\sigma} \psi}{h_1} = \int_{\sigma} \frac{\partial \psi}{\partial s_1}\Big|_{S}.$$

Cas particulier 2. — Pour $m = n = 2$, nous obtenons, après un calcul simple, la formule de Stieltjes :

$$\psi(\tilde{S}) - \psi(S) = \sum_{p_1 \geq 1} \frac{h_1^{p_1}}{p_1 !} \frac{\partial^{p_1 - 1}}{\partial s_1^{p_1 - 1}} \left(v_1^{p_1} \frac{\partial \psi}{\partial s_1} \right)_S + \sum_{p_2 \geq 1} \frac{h_2^{p_2}}{p_2 !} \frac{\partial^{p_2 - 1}}{\partial s_2^{p_2 - 1}} \left(v_2^{p_2} \frac{\partial \psi}{\partial s_2} \right)_S$$
$$+ \sum_{p_1 \geq 1,\, p_2 \geq 1} \frac{h_1^{p_1} h_2^{p_2}}{p_1 !\, p_2 !} \frac{\partial^{p_1 - 1 + p_2 - 1}}{\partial s_1^{p_1 - 1} \partial s_2^{p_2 - 2}} \left(v_1^{p_1} \frac{\partial v_2^{p_2}}{\partial s_1} \frac{\partial \psi}{\partial s_2} + v_2^{p_2} \frac{\partial v_1^{p_1}}{\partial s_2} \frac{\partial \psi}{\partial s_1} + v_1^{p_1} v_2^{p_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial s_1 \partial s_2} \right)_S.$$

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, nº 56, 1959, p. 81-180.

(2) *Acta Math.*, 9, 1887, p. 321-380.

(Institut de Mathématique, Palais de l'Université, Strasbourg.)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Recherche des valeurs propres d'une matrice à éléments complexes, par une méthode de triangularisation.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

On amène la matrice A, d'élément a_{ij}, à la forme triangulaire par une série de transformations du type $T^{-1}AT$, les matrices T^{-1} et T ayant la forme

$$T^{-1}=\begin{vmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & 1 \cdots & -\mu & \\ & & & & \ddots \; 1 & \\ & & & & & \ddots \; 1 \end{vmatrix}\;\boxed{p} \qquad T=\begin{vmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & 1 \cdots & \mu & \\ & & & & \ddots \; 1 & \\ & & & & & \ddots \; 1 \end{vmatrix}\;\boxed{p}$$

(colonne $\boxed{q}$ au-dessus de μ)

Quand on forme AT les éléments de la colonne q deviennent

$$b_{jq}=a_{jq}+\mu a_{jp}, \qquad \text{avec } j=1, 2, 3, \ldots, n; \tag{1}$$

on voit que l'on ajoute à chaque élément de la colonne q l'élément correspondant de la colonne p, multiplié par μ.

Quand on forme $T^{-1}AT$, les éléments de la ligne p deviennent

$$c_{pk}=b_{pk}-\mu b_{qk}, \qquad \text{avec } k=1, 2, 3, \ldots, n. \tag{2}$$

A chaque élément de la ligne p on retranche donc l'élément correspondant de la ligne q multiplié par μ.

L'élément C_{pq} de $T^{-1}AT$ a pour expression

$$c_{pq}=(a_{pp}\mu+a_{pq})-\mu[a_{qp}\mu+a_{qq}]=-\{\mu^2 a_{qp}-(a_{pp}-a_{qq})\mu-a_{pq}\}. \tag{3}$$

On peut choisir μ de manière à annuler C_{pq}, ce qui donne

$$\mu=\frac{-2a_{pq}}{(a_{pp}-a_{qq})\pm\sqrt{(a_{pp}-a_{qq})+4a_{pq}a_{qp}}}. \tag{4}$$

Dans (4) on choisit le signe qui donne le plus grand module au dénominateur. On opère toujours en arithmétique complexe, même si les éléments de la matrice sont réels car la quantité sous le radical dans (4) peut être négative.

On annule ainsi successivement tous les éléments situés au-dessus de la diagonale principale, de gauche à droite pour chaque ligne et de haut

en bas pour les diverses lignes. On effectue autant de parcours de ce type qu'il le faut pour amener la matrice à la forme triangulaire inférieure, à la précision choisie. Si l'on opère en virgule flottante avec huit chiffres, le test d'arrêt peut être

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} | a_{ii}^{(k+1)} - a_{ii}^{(k)} |}{\sum_{i=1}^{n} | a_{ii}^{(k+1)} |} \leqq 10^{-7}, \tag{5}$$

chaque fois que l'on a annulé les $n(n-1)/2$ éléments p, q. A ce moment, les valeurs propres cherchées se trouvent sur la diagonale.

Un programme a été réalisé pour machine I. B. M.-650 Standard à l'I.C.N. de Toulouse, par M[lle] C. Fernandez. Il peut traiter des matrices d'ordre $n \leqq 20$ en des temps qui sont nettement plus courts que par la méthode de Greenstadt. Voici les résultats obtenus avec les matrices A_1, A_2, A_3, A_4 que voici :

$$A_1 = \begin{vmatrix} -2 & 1 & -3 & 2 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & -2 & 5 & -3 \\ 5 & -1 & 5 & 6 \end{vmatrix}, \quad A_2 = \begin{vmatrix} 12 & -(1+i) & 2 & 3(1+i) \\ -(1-i) & 12 & (1-i) & -2 \\ 2 & (1+i) & 8 & -(1+i) \\ 3(1-i) & -2 & -(1-i) & 8 \end{vmatrix}, \tag{6}$$

$$A_3 = \begin{vmatrix} 3+0i & 1+3i & -6+16i & 8-14i & -13-5i & -2+0i \\ 3+1i & 6+2i & -6+9i & 6-10i & -10-5i & -3-1i \\ -1+6i & 18-9i & 3+1i & -3-1i & -17+3i & 1-6i \\ 4+0i & 4-2i & 3+0i & -3+0i & -8+2i & -4+0i \\ 1-2i & 6+4i & -6+9i & 6-10i & -8-4i & -1+2i \\ 1+1i & -6-1i & 0+7i & 2-4i & -3+0i & 0-1i \end{vmatrix}, \tag{7}$$

$$A_4 = \begin{vmatrix} -3 & 11 & 10 & 4 & -13 & -2 & 6 \\ 2 & 3 & 10 & 9 & -16 & 0 & -2 \\ -4 & -1 & 1 & 7 & 4 & 11 & 4 \\ 0 & 8 & 1 & 2 & -1 & -8 & 0 \\ 3 & -4 & -2 & 7 & 7 & 7 & -3 \\ -7 & 9 & 6 & 9 & -12 & 3 & 7 \\ -6 & 9 & 0 & -5 & 3 & -2 & 9 \end{vmatrix}. \tag{8}$$

Les valeurs obtenues pour les valeurs propres λ_i sont dans les tableaux suivants. On a indiqué au bas de chaque tableau le nombre d'itérations [on appelle itération le parcours de $n(n-1)/2$ éléments superdiagonaux].

(9)

Valeurs exactes.	A_1.	Valeurs exactes.	A_2.
2	$2{,}000\,000\,8 - 3{,}6.10^{-7}i$	16	15,999 999
1	$1{,}000\,000\,3 + 8{,}2.10^{-9}i$	12	12,000 001
3	$2{,}999\,998\,2 + 5{,}02.10^{-7}i$	8	8,000 000 0
4	$4{,}000\,001\,0 - 1{,}6.10^{-7}i$	4	4,000 000 1
	9 itérations		6 itérations

(10)

Valeurs exactes.	A_3.
$0+i$	$-5{,}31.10^{-6} + 1{,}000\,018\,4i$
$2+i$	$2{,}000\,007\,5 + 0{,}999\,993\,82i$
$-1-2i$	$-0{,}996\,474\,70 - 2{,}002\,332\,6i$
$-1-2i$	$-1{,}003\,529\,5 - 1{,}997\,678\,2i$
0	$2{,}05.10^{-6} - 2{,}38.10^{-6}i$
$1+0i$	$1{,}000\,000\,0 + 0.i$
	18 itérations

Durée de calcul : 54 mn (Greenstadt : 3 h 30 m).

(11)

Valeurs exactes.	A_4.
1	$0{,}999\,932\,54 + 1{,}33.10^{-5}i$
$5-6i$	$4{,}999\,999\,8 - 5{,}999\,999\,1i$
$5+6i$	$4{,}999\,999\,4 + 5{,}999\,998\,4i$
$3+4i$	$3{,}000\,000\,3 + 4{,}000\,010\,0i$
$3-4i$	$2{,}999\,992\,1 - 4{,}000\,003\,9i$
2	$2{,}000\,093\,1 - 1{,}88.10^{-5}i$
3	$2{,}999\,982\,9 + 2{,}06.10^{-10}i$
	19 itérations

Durée de calcul : 1 h 40 mn (Greenstadt : 4 h 47 m).

L'inconvénient de la méthode, c'est que l'on rencontre des cas où aucune convergence ne se manifeste.

(*) Séance du 13 février 1961.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *L'exploitation des données expérimentales, et les limites d'emploi des machines à calculer.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Henri Villat.

A bien des reprises, nous avons attiré l'attention sur la seule propriété qui puisse être prêtée *a priori* aux incertitudes expérimentales, à savoir qu'elles seraient telles qu'il résultât de leur correction une suite de valeurs *régulières* pour un phénomène y provoqué par une cause x. Ce qui signifie que le tableau de différentiation successive des y_i correspondant aux abscisses équidistantes $x = \lambda i$, doit présenter, dans ses colonnes, une loi des signes d'une certaine simplicité. Dans de très nombreux cas, cette simplicité consistera en ce que, y étant positif décroissant, le signe sera le même dans une même colonne, alternant d'une colonne à la suivante, tout au moins à partir d'un certain rang; l'irrégularité typique, opposée par suite au caractère profond de la loi physique, est ainsi, dans une colonne, l'*alternance* systématique des signes. Par suite on retouchera les données Y_i par des corrections ε_i telles que les sommes $y_i = Y_i + \varepsilon_i$ présentent la régularité voulue.

Si nous possédons N ordonnées équidistantes, le tableau de différentiation a N lignes et N colonnes; supposons que la règle simple ne joue que sur les n dernières colonnes, n, d'ailleurs connu d'avance, étant légèrement inférieur à N. On voit aisément qu'il suffit d'imposer l'alternance du signe aux éléments de la dernière ligne. En explicitant les valeurs absolues, on aura à exprimer que n éléments $a_1, a_2, \ldots, a_n$ sont tous $\geqq 0$.

Les premiers de ces éléments peuvent, de par la qualité des expériences, être positifs quelles que puissent être les retouches, de sorte que les n inégalités $a_i \geqq 0$ seront seulement au nombre de $m < n$ (*groupe* 1).

Nous avons d'autre part à exprimer que les retouches ε_i sont moindres, en valeur absolue, que la limite d'incertitude ε, c'est-à-dire qu'on a à considérer un système de n inégalités $\varepsilon \geqq \varepsilon_i$ (*groupe* 2), et le système des n inégalités inverses $-\varepsilon \leqq \varepsilon_i$ (*groupe* 3).

Que donnera la résolution de ces $(2n + m)$ inégalités ? Remarquons que les coefficients sont, de par le mode de formation des a_i, les coefficients binomiaux, de sorte que, lorsque le nombre des points expérimentaux est grand et qu'on considère les retouches aux points non situés trop près des bords de l'intervalle expérimental, les coefficients des inconnues atteignent des valeurs tellement élevées que ces inconnues sont quasi rigoureusement déterminées, un certain laxisme ne subsistant qu'aux bords. La loi physique est ainsi parfaitement connue, sauf, vers les bords, en les points où l'on sait bien que le tracé est plus incertain.

Si un dispositif *mécanique* avait été réalisé donnant immédiatement les différences successives, et pouvant imposer à ces différences des condi-

tions linéaires, dispositif dont la construction ne paraît pas soulever de bien grandes difficultés, il suffirait de le mettre en marche pour obtenir, avec seulement un peu de flou aux extrémités, la seule solution numérique possible, et cela *instantanément*. Si l'appareil ne pouvait fonctionner ce serait, par exemple, qu'on se fût montré trop strict sur la limite ε.

Or, un tel dispositif, dont le prix relativement peu élevé permettrait une large diffusion chez les physiciens, n'existe pas. Mais on nous dit que le problème posé rentre dans ceux que peuvent résoudre les machines électroniques. On sait qu'on résout un système d'inégalités à n inconnues en choisissant de toutes les façons (A) possibles n de ces inégalités qui, transformées en égalités-limites, donnent, par résolution, un système de nombres η_i ; si ce système se trouve satisfaire aussi aux autres inégalités, le point de coordonnées η_i est un sommet de l'hyperpolyèdre-limite à l'intérieur duquel, dans l'espace à n dimensions, peuvent être choisies les solutions ε_i.

Si donc nous cherchons à résoudre notre système sans tenir compte de sa nature spéciale et faisant travailler un ordinateur à la manière habituelle, voyons le nombre des opérations (A) à effectuer. Si l'on choisit a inégalités dans le groupe 3, b dans le groupe 2, et donc $n-a-b$ dans le groupe 1, le nombre des systèmes possibles est égal [1] à

$$S=\sum_{a=0}^{a=n}\sum_{b=n-a-m}^{b=n-a} C_n^a\, C_{n-a}^b\, C_m^{n-a-b}.$$

Pour a donné, on a à effectuer (elle sera, après, multipliée par C_n^a) la somme des produits $C_{n-a}^b C_{n-a-b}^m$. Cette somme s'évalue par l'artifice qui donne la somme des carrés des coefficients binomiaux. On observera, ici, qu'elle est égale au coefficient de x^m dans le produit de $(1+x)^{n-a}$ par $(1+x)^m$; elle vaut donc C_{m+n-a}^m. D'où

$$S=\sum_{a=0}^{a=n} C_n^a\, C_{m+n-a}^m=\sum_{a=0}^{a=n}\frac{(m+n-a\,!}{a\,!\,(m-a)\,!\,(n-a)\,!}.$$

Si m et n sont un peu notables, on obtient une évaluation très approchée de S en en cherchant le constituant maximal, de part et d'autre du quel les autres décroissent presque symétriquement jusqu'à des valeurs beaucoup plus petites : on assimile alors la somme S à l'intégrale d'une courbe en cloche, méthode générale qui conduit ici à

$$S\simeq 2^{\frac{1}{4}}\pi^{-\frac{1}{2}}(m+n+1)^{-\frac{1}{2}}\left(1+2^{\frac{1}{2}}\right)^{m+n+1}.$$

Or, dès que le document expérimental n'est plus ridiculement pauvre, S entre dans la catégorie des nombres *inaccessibles*. Avec $N=n=24$, $m=22$, on trouve qu'il y aurait ainsi à résoudre et discuter 4.10^{16} systèmes de 24 équations linéaires. La machine électronique a la possibilité d'entre-

prendre de vastes calculs et d'exécuter en un temps τ extrêmement court chaque élément de calcul. Tant que le nombre P de ces éléments reste *très grand*, τ est si petit que le temps $P\tau$ non seulement n'est pas inadmissible, mais peut même se trouver très *bref*. Mais si P est une puissance de 10 *de grand exposant*, la durée $P\tau$ devient impensable : des millénaires, peut-être, pour une banale expérience de physique ! On tend trop à oublier qu'enlever quelques unités à un grand exposant ne l'empêche pas de rester grand exposant. La possession de puissantes machines électroniques n'apporte pas nécessairement la solution de certains problèmes élémentaires, qu'il peut falloir demander à un dispositif spécial simplement mécanique, ou attendre d'une étude mathématique (2) particulière.

(*) Séance du 20 février 1961.
(1) P. Vernotte, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 307, p. 72.
(2) P. Vernotte, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2486.

SATELLITES ARTIFICIELS. — *Détermination des éléments osculateurs de l'orbite d'un satellite artificiel.* Note (*) de MM. **Jean Kovalevsky** et **François Barlier**, transmise par M. André Danjon.

En vue d'utiliser les observations d'un passage d'un satellite artificiel pour l'étude dynamique du mouvement de ce satellite, on est conduit à déterminer les éléments osculateurs de l'orbite au moment d'une série d'observations. Ces éléments osculateurs sont en général les variables des théories analytiques du mouvement de ces corps [1], leur calcul est un intermédiaire essentiel dans une telle étude. L'un de nous a déjà indiqué les raisons théoriques de l'importance de cet intermédiaire [2].

Nous disposons maintenant, en France, de nombreuses observations visuelles au théodolite [3] et l'on commence à effectuer des observations photographiques plus précises [4]. C'est en vue de l'interprétation de ces observations et dans le cadre du programme du service des satellites de l'Observatoire Paris-Meudon que nous avons entrepris ce travail. Il a été grandement facilité par M. Paul Muller qui a fourni un important matériel d'excellentes observations et nous a prodigué des conseils concernant le traitement des résultats bruts d'observations pour en tirer les données premières du problème mathématique.

La présente Note a pour objet de présenter une variante de la méthode de Laplace de détermination des orbites, d'après les observations sur un petit arc de trajectoire d'un satellite, observé d'une ou de plusieurs stations simultanément.

Cette variante, particulièrement adaptée au calcul automatique, (nous l'avons programmée sur l'I. B. M. 650 de l'Observatoire de Meudon) est d'ailleurs applicable sans modification à la détermination d'une orbite de planète ou de comète.

On sait que la méthode de Laplace classique, même sous ses variantes les plus modernes, comprend trois étapes :

1° Détermination de la position et de la vitesse du mobile à un instant t_0 donné, à partir de trois observations.

2° Amélioration de cette orbite de manière à réduire au maximum les écarts calcul-observation pour les trois observations de base [5].

3° Amélioration de cette orbite par une méthode des variations [5] ou une autre [6] de manière à l'ajuster à toutes les observations.

Les modifications apportées sont les suivantes :

a. Au lieu de déduire les quantités α_0, α'_0, α''_0 et δ_0, δ'_0, δ''_0 (coordonnées équatoriales, et leurs dérivées premières et secondes à l'instant t_0) à l'aide de trois observations aux temps t_1, t_2 et t_3 en résolvant les équations

$$(1)\qquad \alpha_i = \alpha_0 + \alpha'_0 (t_i - t_0) + \frac{\alpha''_0}{2} (t_i - t_0)^2 \qquad (i = 1, 2, 3)$$

et des équations analogues en δ_i, on utilise autant de couples d'équations qu'il y a d'observations. En fait, les erreurs de détermination des inconnues restent de l'ordre de $(t_i - t_0)^3$, alors que les variations de ces coordonnées sont loin d'avoir un aspect de trinome du deuxième degré. Aussi a-t-on remplacé le système (1) par le système (2) :

$$(2)\qquad \alpha_i = \alpha_0 + \alpha'_0(t_i - t_0) + \alpha''_0 \frac{(t_i - t_0)^2}{2} + \ldots + A_5(t_i - t_0)^5$$

et des équations analogues en δ_i, tenant compte des dérivées d'ordre supérieur. La résolution du système (2) par la méthode des moindres carrés donne les quantités α_0, α'_0, α''_0, δ_0, δ'_0, δ''_0. Étant donnée la précision des observations, le degré 5 du polynome nous a paru optimal et l'erreur est de l'ordre de $(t_i - t_0)^6$.

b. On calcule alors, par le formulaire classique de la méthode de Laplace, la position (x_0, y_0, z_0) et la vitesse (x'_0, y'_0, z'_0) du mobile à l'instant t_0 dans un système d'axes géocentriques absolus, puis les éléments de l'orbite elliptique définie par ces quantités et les éphémérides qui en résultent.

L'orbite approchée ainsi calculée est équivalente en précision à celle obtenue après trois itérations de la seconde étape de la méthode classique, qu'on peut ainsi omettre.

c. L'amélioration de cette orbite se fait par la méthode des variations ([5]).

Cependant, pour éviter d'appliquer un grand nombre de fois le formulaire de Laplace, on prend les variations sur les coordonnées (x_0, y_0, z_0) et les composantes (x'_0, y'_0, z'_0) de la vitesse à l'instant t_0. L'emploi de ces variables au lieu de $(\alpha_0, \alpha'_0, \alpha''_0, \delta_0, \delta'_0, \delta''_0)$ ou encore $(\alpha_0, \alpha'_0, \delta_0, \delta'_0$, la distance topocentrique D_0 et sa dérivée) écarte toute possibilité de difficultés dues à des diviseurs nuls comme ceux signalés par l'un de nous ([6]).

On calcule les variations aux coordonnées équatoriales topocentriques pour chaque instant d'observation t_i correspondant à chacune des six orbites.

$$\begin{array}{cccccc}
x_0 + Dx, & y_0, & z_0, & x'_0, & y'_0, & z'_0, \\
x_0, & y_0 + Dy, & z_0, & x'_0, & y'_0, & z'_0, \\
\ldots & \ldots\ldots\ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\
x_0, & y_0, & z_0, & x'_0, & y'_0, & z'_0 + Dz'.
\end{array}$$

Les variations Dx, Dy, Dz sont prises égales à 1 km, les variations Dx', Dy', Dz' à 0,01 km/s. En écrivant que les différences (O—C) (coordonnées observées moins coordonnées calculées à partir de l'orbite à améliorer), sont des fonctions linéaires de ces variations, on obtient un système de 12 équations à 6 inconnues dont la résolution par la méthode des moindres carrés fournit les corrections aux éléments initiaux. On a constaté que deux itérations suffisaient pour amener la stabilisation de la somme des carrés des écarts.

On obtient ainsi des éléments osculateurs utilisables dans une théorie générale du satellite ainsi que les positions et vitesse initiale, qui peuvent servir au départ d'une intégration numérique en vue de l'établissement des éphémérides.

A titre d'exemple, pour un passage de *Spoutnik II* du 14 mai 1959, observé par M. Paul Muller à l'aide d'un théodolite et pour une observation photographique de *Vanguard II* (20 février 1959 à Organ Pass), on a obtenu respectivement les écarts quadratiques moyens suivants :

— Orbite préliminaire : 10′ et 30″;

— Première itération : 2′5 et 5″;

— Deuxième itération et itérations suivantes : 2′ et 2″5.

Enfin, cette méthode, appliquée à la détermination des orbites des petites planètes, donne aussi lieu à une convergence rapide. Reprenant la détermination de l'orbite de Brabantia, qui a servi d'exemple dans les travaux récents sur la méthode de Laplace ([5]), ([6]), il nous a suffi de deux itérations pour retrouver les éléments de l'orbite avec une précision relative de 10^{-5} avec les écarts quadratiques moyens successifs de 13′, 15″ et 0″,8.

(*) Séance du 20 février 1961.

([1]) D. Brouwer, *Astron. J.*, 64, 1959, p. 378.

([2]) J. Kovalevsky, *Space Research, Proceedings of the first International space Science symposium*, 1960, p. 458.

([3]) P. Muller, *Bull. Astr.*, 22, 1958, p. 155.

([4]) P. Muller et F. Barlier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2886.

([5]) A. Danjon, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 675 et *Bull. Astr.*, 16, 1951, p. 85.

([6]) J. Kovalevsky, *Comptes rendus* 244, 1957, p. 856 et *Bull. Astr.*, 21, p. 161.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Un essai de théorie phénoménologique des masses propres des particules élémentaires.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

En son actuel état la théorie quantique des champs n'est pas en mesure d'expliquer la genèse des masses propres des particules élémentaires. Il ne paraît pas non plus que les divers formalismes d'endo-espaces des particules élémentaires, avec les nombres quantiques liés aux diverses rotations dans ces espaces, contiennent la solution du problème. Par contre, nous avons produit (1), (2) un argument numérique suggérant fortement que la quantification des masses propres des particules élémentaires implique trois quanta de masse, *leptique* m_l (masse de l'électron), *mésique* m_0 (3/2 masses du méson μ), *barique* m_b (masse du proton) (3), eux-mêmes liés biunivoquement aux constantes de couplage e^2, $\hbar c$, g^2 des champs électromagnétique, gravitationnel (1), (2), mésique; l'interaction faible n'est peut-être pas exclue de ce schème, car si elle est véhiculée par un hypothétique boson lourd, sa ressemblance formelle avec l'interaction électromagnétique pourrait impliquer une relation entre sa constante de couplage et e^2.

Nous proposons ici un discours interprétatif, de forme encore sommaire, essayant de justifier la relation que nous avons indiquée (1), (2) entre les trois quanta de masse et les constantes de couplage e^2, $\hbar c$, g^2, relation impliquant le quantum de longueur l défini à la fois « à la Yukawa » relativement à m_0 (demi-masse du méson $\pi_\pm$) et égal au « rayon classique de l'électron » ($l \simeq 2,8.10^{-13}$ cm) :

$$c^2 l = \frac{e^2}{m_l} = \frac{\hbar c}{m_0} = \frac{g^2}{m_b}. \tag{1}$$

Pour la formule des masses propres des particules élémentaires, nous avons proposé (1), (2), (3)

$$m = n_l m_l + n_0 m_0 + n_b m_b + \textit{terme correctif}, \tag{2}$$

où les trois nombres quantiques n_l, n_0, n_b sont essentiellement positifs ou nuls (3), demi-entiers ou entiers; le terme correctif, de signe quelconque, serait celui que calcule sur beaucoup d'exemples la théorie quantique des champs.

Ces remarques suggèrent de transposer analogiquement le schème de la quantification de l'énergie par l'équation de Schrödinger de la manière que voici : remplacer l'énergie par la masse propre, l'espace tridimensionnel par l'espace-temps quadridimensionnel, la fonction d'onde ψ par le propagateur $\mathrm{PD}(x-x')$ où P désigne le projecteur d'Umezawa et Visconti (4) (afin de pouvoir disposer d'une fonction de la distance dans l'espace-temps), le potentiel $\mathrm{V}(\mathbf{x})$ par un « potentiel scalaire d'espace-

temps » $U\{(x-x')^2/l^2\}$ représenté par une fonction universelle multipliée par e^2, $\hbar c$, g^2 suivant qu'il s'agit de l'interaction électromagnétique, gravitationnelle, mésique; bien entendu, la fonction U devrait être telle que, aux distances du genre temps $x-x'$ grandes devant l, le propagateur D soit indiscernable du propagateur de Jordan-Pauli de la particule considérée; autrement dit, ce potentiel U, nul pour les distances du genre espace, ne devrait se faire sentir qu'aux distances du genre temps d'un ordre inférieur ou égal à l.

Mais alors, une nouvelle approximation se trouve suggérée pour une première exploration du problème. Imaginons que, dans l'espace ordinaire, une source ponctuelle monochromatique soit placée au centre d'une sphérule transparente de rayon l, d'indice i, de surface semi-réfléchissante; les longueurs d'onde L de la radiation non évanescente émissible dans l'espace extérieur seront telles que

(3) $$\frac{1}{L}=\frac{ni}{2l} \quad (n \text{ entier positif}).$$

Dans l'espace-temps, supposons que le propagateur de Jordan-Pauli $D(x-x')$ perde ses propriétés classiques aux distances du genre temps inférieures à l, c'est-à-dire entre les deux nappes de l'hyperboloïde

(4) $$c^2t^2-(x^2+y^2+z^2)=l^2;$$

postulons que ces deux nappes sont semi-réfléchissantes au sens des créations et annihilations de paires à la Feynman, et que « l'indice » du domaine spatio-temporel compris entre les nappes de l'hyperboloïde et celles du cône isotrope asymptote vaut e^2/hc, 1, g^2/hc ($h=2\pi\hbar$) suivant qu'il s'agit de la self-interaction électromagnétique, gravitationnelle, mésique; en effet, remplaçant dans (1) les masses propres m_l, m_0, m_b par les fréquences propres ν_l, ν_0, ν_b correspondantes, il vient les formules à comparer à (3) (pour $n=1$)

(5) $$\nu_l=\frac{e^2}{hc}\frac{c}{l},\qquad \nu_0=\frac{c}{l},\qquad \nu_b=\frac{g^2}{hc}\frac{c}{l};$$

comme les multiples des ν apparaissant dans (2) sont entiers ou demi-entiers [1], il y a bien analogie entre (3) et les (5).

Il semble *a priori* difficile de justifier que la *somme* de multiples des ν apparaisse dans (2); mais on peut remarquer qu'une situation analogue se présente avec la fusion en un seul de plusieurs corpuscules; là aussi, la fréquence propre du corpuscule résultant est la somme des fréquences des corpuscules fondus, *plus* un terme correctif associé à l'énergie d'interaction (négatif en général).

Une curieuse remarque s'obtient si l'on substitue à $\hbar$ l'interprétation que nous en avons proposée [2] :

(6) $$\hbar c=2\pi hc=G\mathfrak{M}^2,$$

où $\mathfrak{M}$ désigne une « charge gravitationnelle universelle »; la relation de Planck entre énergie et fréquence se récrit *formellement* comme une énergie gravitationnelle potentielle

$$W = h\nu = \frac{G\mathfrak{M}^2}{2\pi L}, \qquad L = \frac{\nu}{c}; \tag{7}$$

la signification physique (si elle existe) de ce fait nous échappe; rapprochée du commentaire entourant les formules (5), la remarque suggère que les « ondes matérielles » seraient analogues à des ébranlements de diverses fréquences affectant le substrat gravitationnel de l'espace-temps.

Tout récemment, R. L. Garwin, V. L. Telegdi et coll. (5) ont déduit d'une mesure du moment magnétique anomal du *muon* qu'aucune longueur fondamentale *du genre espace* n'existe qui soit supérieure à 2.10^{-14} cm. En un sens ce résultat est décevant, car de nombreux arguments (dont les nôtres) suggèrent l'existence d'une longueur fondamentale de l'ordre de 10^{-13} cm. Mais *suivant notre proposition la longueur fondamentale* $l \simeq 2{,}8.10^{-13}$ cm *est du genre temps*, ce qui écarte tout conflit avec le résultat du C.E.R.N.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 932.

(2) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 849.

(3) Nous changeons légèrement la présentation de la question par rapport à (1) et (2), afin : *a.* de faire jouer des rôles analogues aux trois fermions chargés e, μ, P; *b.* de faire disparaître les valeurs négatives des n_l.

(4) *Nuclear Phys.*, 1, 1956, p. 20.

(5) *Phys. Rev. Letters*, 6, 1961, p. 128; pour une longueur aussi petite, nous préférons la notation l à L.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Extension de la méthode des processus quasi réels aux interactions boson-photon.* Note de M. **Paul Kessler**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous étendons la méthode des processus quasi réels aux diagrammes de Feynman élémentaires comportant un photon et deux états de boson (relativiste).

La méthode des processus quasi réels ([1]) s'étend sans difficulté aux diagrammes élémentaires comportant un photon et deux états de boson (relativiste). Ainsi, nous allons montrer que le diagramme de la figure 1 représente (à la condition que E, $E' \gg m$, m étant la masse du boson) un processus quasi réel auquel est associée la probabilité

$$P(E, k)\,dk = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max} - \frac{1}{2}\right)\frac{dk}{k}\left(1 - \frac{k}{E}\right).$$

Nous prouverons ceci pour les trois possibilités de branchement du diagramme élémentaire, autrement dit pour les trois cas : photon virtuel; boson sortant virtuel; boson entrant virtuel. Nous utiliserons les mêmes notations que dans la référence ([1]), les données relatives au boson remplaçant celles relatives au fermion.

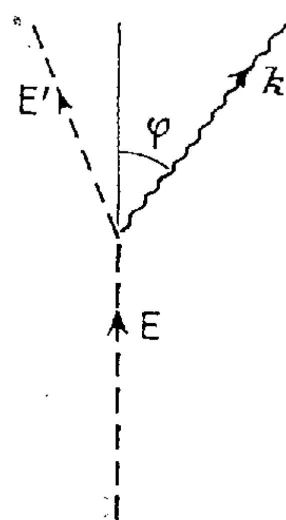


Fig. 1.

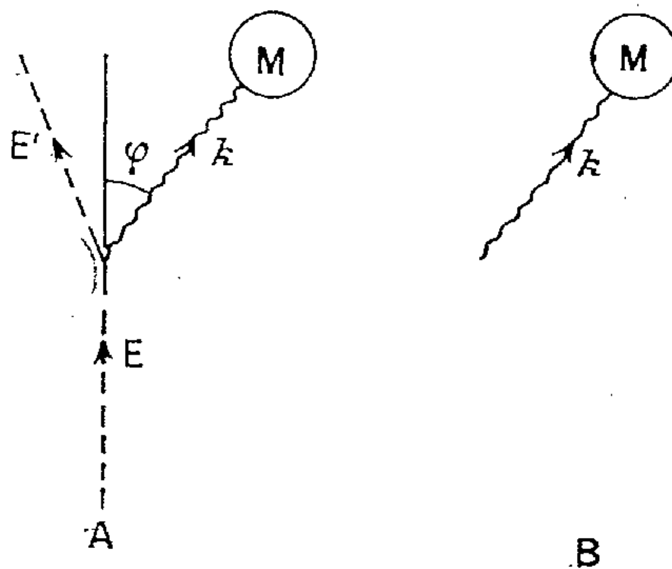


Fig. 2.

1° *Le photon est virtuel.* — Nous avons à comparer les sections efficaces relatives aux processus A et B représentés sur la figure 2 :

$$\sigma_B = \frac{1}{2k}|\boldsymbol{\varepsilon}.\mathbf{M}|^2;$$

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{8\pi^2}\int\frac{d^3p'}{EE'(\mathbf{p}-\mathbf{p}')^4}|(\mathbf{p}+\mathbf{p}').\mathbf{M}|^2.$$

Avec les approximations déjà utilisées dans ([1]) (l'angle φ étant supposé essentiellement $\ll 1$), on obtient

$$\frac{d^3p'}{EE'(\mathbf{p}-\mathbf{p}')^4} \simeq 2\pi\frac{E'\,dk}{E^3k^2}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}; \qquad \mathbf{p}+\mathbf{p}' \simeq 2E\varphi\boldsymbol{\varepsilon},$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}$ (une fois effectuée la transformation de jauge $\boldsymbol{\varepsilon} \to \boldsymbol{\varepsilon} - (\varepsilon_0/k)\mathbf{k}$) représente un vecteur unitaire perpendiculaire à $\vec{k}$ et situé dans le plan de diffusion. On a donc

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{\pi}\int \frac{\varphi^3\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}\int\frac{dk}{k^2}\,\frac{E'}{E}\,|\boldsymbol{\varepsilon}.\mathbf{M}|^2 = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max}-\frac{1}{2}\right)\int\frac{dk}{k}\left(1-\frac{k}{E}\right)\sigma_B.$$

2° *Le boson sortant est virtuel.* — Les sections efficaces pour les diagrammes A et B de la figure 3 sont :

$$\sigma_B = \frac{1}{2E'}|M|^2;$$

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{8\pi^2}\int\frac{d^3k}{Ek(\mathbf{p}^2-\mathbf{k}^2-m^2)^2}[(2\mathbf{p}-\mathbf{k}).\boldsymbol{\varepsilon}]^2|M|^2 \simeq \frac{\alpha}{4\pi}\int\frac{dk}{E^3k}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}4E^2\varphi^2|M|^2$$

$$= \frac{\alpha}{\pi}\int\frac{\varphi^3\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}\int\frac{dk}{kE}|M|^2 = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max}-\frac{1}{2}\right)\int\frac{dk}{k}\left(1-\frac{k}{E}\right)\sigma_B.$$

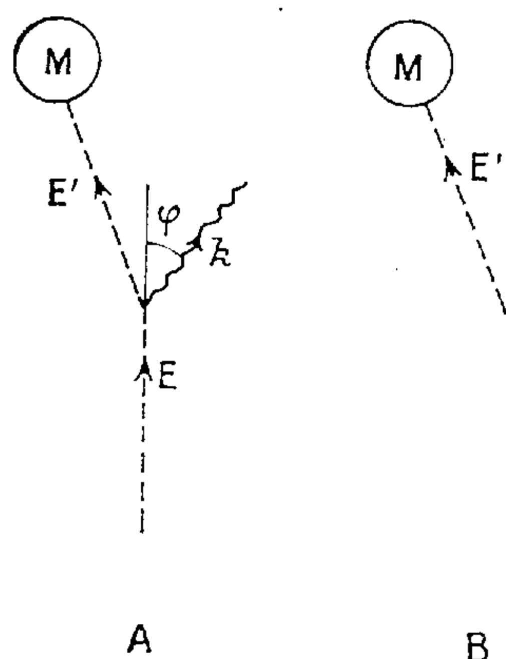


Fig. 3.

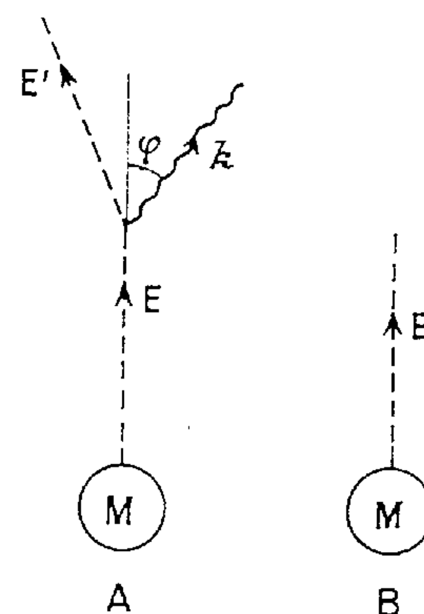


Fig. 4.

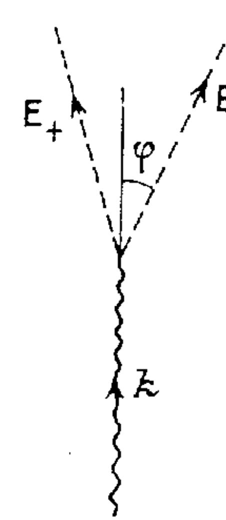


Fig. 5.

3° *Le boson entrant est virtuel.* — Les sections efficaces pour les diagrammes A et B de la figure 4 sont :

$$\sigma_B = \frac{1}{2^4\pi^3}\int\frac{d^3p}{E}|M|^2;$$

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{2^6\pi^5}\int\frac{d^3p'\,d^3k}{E'k(\mathbf{p}'^2+\mathbf{k}^2-m^2)^2}[(2\mathbf{p}'+\mathbf{k}).\boldsymbol{\varepsilon}]^2|M|^2$$

$$= \frac{\alpha}{2^5\pi^4}\int\frac{E'\,d^3p'\,dk}{E^4k}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}4E^2\varphi^2|M|^2 = \frac{\alpha}{8\pi^4}\int d^3p'\int\frac{\varphi^3\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}\int\frac{dk}{k}\,\frac{E'}{E^2}|M|^2.$$

En remplaçant les variables $(\vec{k}, \vec{p}')$ par $(\vec{k}, \vec{p})$, on obtient, suivant que E est constante ou non, l'une ou l'autre des formules

$$\sigma_A = \sigma_B\frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max}-\frac{1}{2}\right)\int\frac{dk}{k}\left(1-\frac{k}{E}\right),$$

$$\sigma_A = \frac{2\alpha}{\pi}\int\frac{d\sigma_B}{dE}\,dE\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max}-\frac{1}{2}\right)\int\frac{dk}{k}\left(1-\frac{k}{E}\right).$$

Du diagramme élémentaire de la figure 1, on passe facilement à celui de la figure 5, en traitant la création de l'un des deux bosons comme l'absorption d'un boson de charge opposée et d'énergie négative. L'expression donnée plus haut pour P (E, k) dk doit être multipliée par le facteur d^3p/d^3k, et un facteur supplémentaire 1/2 (dû au fait qu'ici l'on prend la moyenne, et non la somme, sur les états de polarisation du photon). On obtient ainsi la probabilité associée au diagramme de la figure 5 :

$$P(k, E)\, dE = \frac{\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{max} - \frac{1}{2}\right)\frac{E(k-E)\, dE}{k^3}.$$

Cette formule est pratiquement identique à celle établie par Drell (2) pour analyser la réaction $\gamma + p \rightarrow p + \pi^- + \pi^+$ dans certaines conditions expérimentales.

(1) P. KESSLER, *Nuovo Cimento*, 17, 1960, p. 809.
(2) S. D. DRELL, *Phys. Rev. Letters*, 5, 1960, p. 278.

THERMODYNAMIQUE. — *Étude de la chaleur de transformation austénite-perlite.* Note (*) de M. **Marc Genot**, présentée par M. Georges Chaudron.

La chaleur de transformation austénite-perlite a donné lieu à de nombreuses déterminations dont l'ensemble est très divergent (3) à (9). Nous avons essayé de déterminer cette chaleur par la méthode de calorimétrie continue (1) qui consiste au cours du refroidissement d'un échantillon dans un calorimètre à enregistrer simultanément la température de l'échantillon et celle du liquide calorimétrique.

Le laboratoire interne de notre calorimètre est constitué par une double enveloppe en acier inoxydable poli où un système adéquat de rodages et de robinets permet de créer et de maintenir le vide. Nous désirions ainsi réduire la vitesse de refroidissement de l'échantillon pour assurer une précipitation plus complète de la perlite et une meilleure homogénéité de la température dans l'échantillon. La vitesse de refroidissement de l'échantillon restait néanmoins élevée, de l'ordre de 0,7°/s.

Tout un ensemble de précautions permet de limiter le flux de chaleur parasite allant de l'échantillon vers l'extérieur du calorimètre.

L'échantillon d'acier perlitique, préparé à l'IRSID par fusion sous vide à partir de fer électrolytique de haute pureté, ne contenait à côté du carbone (0,816 %) que des teneurs absolument négligeables en les autres éléments. Il était cylindrique de 12 mm de diamètre et 120 mm de hauteur, percé au centre d'un trou de 70 mm de profondeur pour le thermocouple dont nous pouvions déplacer la soudure suivant l'axe du cylindre.

Après chaque refroidissement l'échantillon était examiné micrographiquement puis était recuit. La structure entièrement perlitique devenait très fine après de nombreux cycles.

L'échantillon était porté à 1100° dans un four monté sur rails puis introduit très rapidement dans le calorimètre, en étant maintenu continuellement sous atmosphère d'argon.

Après quelques expériences, nous avons constaté une corrélation certaine entre les valeurs trouvées et la position de la soudure du thermocouple dans l'échantillon. Aux positions médianes correspondaient des valeurs fortes, aux positions plus proches du haut de l'échantillon, des valeurs faibles de la chaleur de fusion.

Nous avons alors étudié un échantillon en fer électrolytique de haute pureté de forme identique au précédent, en plaçant la soudure du thermocouple exactement au centre.

Nous avons trouvé une valeur de 4,7 cal/g nettement supérieure à celle généralement admise de 3,9 cal/g (2).

Pour confirmer et expliquer ce phénomène, nous avons étudié le refroidissement de l'échantillon à 0,8 % de carbone en plaçant alternativement

au cours d'une même expérience la soudure du thermocouple dans l'axe du cylindre à des profondeurs de 3 et 6 cm (cette dernière est située dans le plan médian du cylindre). Nous avons ainsi obtenu sur le même diagramme deux courbes d'analyse thermique pour les deux positions du thermocouple.

Nous avons alors observé un palier eutectoïde beaucoup plus long à la profondeur de 6 cm qu'à celle de 3 cm.

En d'autres termes, il y a un front de transformation qui se déplace au cours du temps de l'extérieur vers l'intérieur du cylindre. On comprend alors pourquoi le palier eutectoïde étant plus long au centre, on trouve en ce point une valeur trop élevée de la chaleur de transformation.

Pour tenter de pallier cette difficulté, nous avons effectué dix expériences, les neuf premières en plaçant la soudure du thermocouple à différentes profondeurs, et la dixième en la déplaçant constamment dans le puits axial de l'échantillon de manière à réaliser une longueur de palier moyenne dans une seule expérience. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

n°.....	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
P........	171,7	171,7	171,7	171,7	171,7	161,2	161,2	161,2	161,2	161,2
l.........	7,3	8,8	8,6	8,7	8,6	7,8	7,8	6,7	6,5	8
L_T........	18,2	22	21,4	21,7	21,4	16,8	20,8	17,8	17,3	21,3
T.........	692	699	697	700	697	690	699	695	697	690
L_{723}.......	16,2	20,4	19,7	20,2	19,7	14,6	19,2	16	15,6	19,1

P, poids de l'échantillon en grammes;
l. longueur du palier en centimètres;
L_T, chaleur de transformation en calories par gramme à la température T;
L_{723}, chaleur de transformation en calories par gramme à la température 723° C;
T, température expérimentale de transformation.

Nous avons utilisé les données de [2] sur la chaleur de transformation α-γ du fer pur, pour corriger les valeurs L_T et les ramener à la température eutectoïde 723° C.

L_{723} est de 18 cal/g en moyenne pour les neuf premières expériences et de 19,1 cal/g pour la dixième et nous adopterons comme moyenne de nos mesures 18,5 cal/g.

On peut trouver dans la littérature les valeurs suivantes pour la chaleur de transformation austénite-perlite en calories par gramme : 15,9 [3], 16,1 [4], 19,3 [5], 22 [6], 19,6 [7], 18,4 [8], 22,5 [9], dont la valeur moyenne est 19 cal/g.

Par ailleurs, en utilisant des données récentes sur l'activité du carbone dans l'austénite [10] nous avons déterminé au point eutectoïde les chaleurs de dissolution du fer (900 cal/mole) et du graphite (9 600 cal/mole). En relation avec ces valeurs, la chaleur de formation de la cémentite, 5 000 cal/mole à 723° C suivant [4], donne 7 300 cal/mole pour la chaleur de dissolution de la cémentite. Cette valeur concorde avec les données d'activité de [10] et la courbe de dépôt de la cémentite dans l'austénite sélectionnée par [11].

Les chaleurs de dissolution du fer et de la cémentite ainsi obtenues fournissent 19 cal/g pour la chaleur de transformation austénite-perlite et c'est cette valeur en accord avec la moyenne de celles de la littérature et avec notre propre détermination que nous adopterons finalement.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) M. GENOT et R. HAGEGE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2901.
(2) L. DARKEN et R. GURRY, *Physical Chemistry of Metals*, Mac Graw Hill, 1953, p. 396.
(3) A. MEUTHEN, *Ferrum*, 10, 1912-1913, p. 1.
(4) S. UMINO, *Sc. rep. Tohoku University*, 15, 1926, p. 331.
(5) H. ESSER et H. GRASS, *Stahl und Eisen*, 53, 1933, p. 92.
(6) W. OELSEN et K. RIESKAMP, *Archiv Eisenhüttenwesen*, 26, 1955, n° 5, p. 253.
(7) W. HAGEL, G. POUND et R. MEHL, *Acta Metallurgica*, 4, 1956, p. 37.
(8) J. KRAMER, G. POUND et R. MEHL, *Acta Metallurgica*, 6, 1958, n° 12, p. 763.
(9) R. AVERDICK, *Dr Ing. Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen, 1932.
(10) H. SCHENCK et H. KAISER, *Archiv Eisenhüttenwesen*, 31, 1960, n° 4, p. 227.
(11) M. HANSEN, *Constitution of binary alloys*, Mac Graw Hill, 1958.

(*Laboratoire de chimie propédeutique de la Faculté des Sciences, Orsay.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de la pression d'un gaz neutre sur la résistance d'un fil de nickel* [1]. Note (*) de M. **Grégoire Volovick**, transmise par M. René Thiry.

Dans le présent travail, nous avons étudié comment se comporte la résistance électrique d'un fil de nickel de type commercial, en fonction de la pression jusqu'à 1050 kg/cm² d'azote pour des températures allant de 0 jusqu'à 40° C.

Le fil de nickel de $1{,}8 . 10^{-4}$ cm² de section et de 10 cm de longueur était relié à deux bornes fixées sur des plaques de plexiglas.

L'ensemble était contenu dans une bombe à l'intérieur de laquelle on pouvait faire varier la pression du gaz qui la remplissait.

L'entrée et la sortie du courant électrique se faisait à travers une embase comportant six entrées de courant dont l'isolement et l'étanchéité étaient assurés au moyen de résine d'araldite.

Un accumulateur de 2 V alimentait le circuit électrique essentiellement constitué par deux résistances en série;

1° Une résistance importante R donnée par une boîte de résistances étalons « L. I. E. » qui permettait de fixer l'intensité à 1,5 mA (1050 Ω à 20° C);

2° La résistance r à mesurer, très petite, réalisée par le fil de nickel (0,949 Ω à 20° C).

Les variations de r, parcourue par un courant constant, sont déduites de la mesure des variations de la tension aux bornes lues sur un millivoltmètre G 221.

Les expériences ont été faites à température constante, d'abord à la température ambiante de 20° C puis à des températures allant de 0 à 40° C de 5 en 5°.

Toutes les valeurs de r aux différentes pressions et températures ont été rapportées à la valeur r_0 correspondant à 195 kg/cm² de pression et 20° C de température.

$\frac{r}{r_0}$. $p = 195$ à 1050 kg/cm² d'azote. $t^\circ = 0$ à 40° C.

t (°C) p (kg/cm²)..	195.	250.	350.	450.	550.	650.	750.	850.	950.	1050.
0	0,787	0,789	0,793	0,796	0,799	0,807	0,813	0,820	0,826	0,833
5	0,840	0,842	0,846	0,849	0,853	0,859	0,866	0,873	0,879	0,886
10	0,892	0,895	0,899	0,903	0,906	0,913	0,919	0,926	0,933	0,939
15	0,946	0,949	0,953	0,956	0,959	0,964	0,970	0,976	0,986	0,992
20	1,000	1,003	1,006	1,009	1,013	1,020	1,026	1,033	1,040	1,046
25	1,053	1,056	1,060	1,063	1,066	1,073	1,080	1,086	1,093	1,099
30	1,107	1,110	1,113	1,116	1,120	1,126	1,132	1,139	1,146	1,152
35	1,160	1,163	1,166	1,169	1,173	1,179	1,186	1,192	1,199	1,206
40	1,213	1,216	1,220	1,223	1,226	1,233	1,239	1,246	1,253	1,260

Les résultats sont donnés par les tableaux et les courbes ci-dessous.

Remarques. — La montée en pression s'effectuait pendant 48 h et chaque descente en 60 h environ en tenant compte du phénomène d'hystérésis.

Pendant l'introduction de l'azote sous pression dans la bombe, il se produit une forte augmentation de la résistance du fil de nickel, due à une élévation de la température produite par la compression adiabatique du gaz et une attente de 30 mn est nécessaire pour avoir une valeur stable de la résistance. Le phénomène est réversible pendant la descente en pression. La variation de r peut s'exprimer sous une forme différentielle,

$$dr = \left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_T dp.$$

Les courbes donnent immédiatement $\partial r/\partial t$ à pression constante et $\partial r/\partial p$ à t^0 constante.

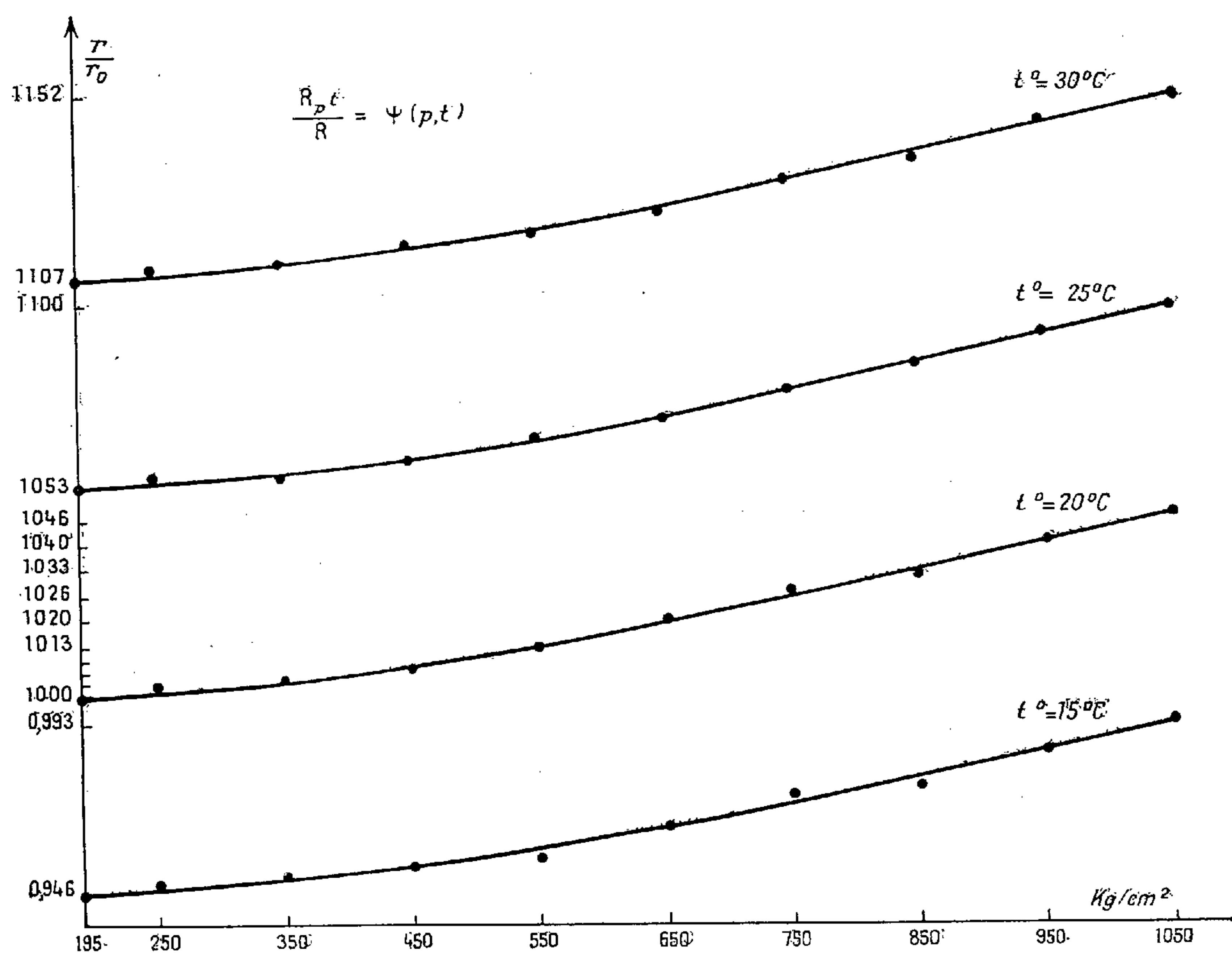


Fig. 1.

Conclusion. — L'examen des résultats montre que l'influence de la pression à $t^0 = 20^0$ C sur la résistance du fil de nickel commence à partir de 195 kg/cm². Ensuite on constate une légère augmentation de r proportionnelle à la pression.

Cette augmentation de r s'accentue à partir de 550 kg/cm^2 et cette progression de la résistance se conserve jusqu'à 1050 kg/cm^2.

L'influence de la température sur la résistance du fil de nickel est indépendante de la pression et l'augmentation de la résistance r avec la température est plus importante que celle que donne la pression.

L'augmentation de 1° de température produit la même variation de la résistance r du fil de nickel qu'une augmentation de $p = 150$ kg/cm^2 environ.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S. avec le concours de M. Claude Magnien, Ingénieur au Laboratoire.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Contribution à l'étude du potentiel d'électrode des semi-conducteurs en solution.* Note de M. **Georges Feuillade**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On calcule l'expression du « potentiel mêlé » résultant de réactions simultanées sur une électrode semi-conductrice, avec et sans illumination.

Après examen du comportement des jonctions *n-p* dans des solutions renfermant deux systèmes redox déterminés (¹), nous envisageons l'étude du « potentiel mêlé » (²) d'une électrode monocristalline homogène dans une solution renfermant un nombre arbitraire de systèmes redox qui font intervenir, séparément ou simultanément, les deux sortes de porteurs. Rappelons les principales conditions de calcul (¹) : 1° absence d'états superficiels; 2° vitesses réactionnelles faibles (¹), (³); 3° non-influence de la diffusion des porteurs dans le contrôle des réactions superficielles (faible valeur de la durée de vie τ); 4° existence d'un effet photoélectrique déterminant une concentration de minoritaires

$$C_{\mu l} = C_{\mu} + \tau \mathcal{L}_0 [1 + \xi \sqrt{D\tau}]^{-1},$$

à la limite de la zone chargée (¹) ($\mathcal{L}_0$, vitesse de génération superficielle, ξ, coefficient d'absorption de la lumière).

Symbolisme et conventions de signe. — 1° Les grandeurs relatives aux minoritaires ou majoritaires sont affectées des indices μ ou M. Ainsi, $v_{\mu i}$, $k_{\mu i}$, $\delta V_{e\mu i}$ désignent respectivement la vitesse, le coefficient d'entraînement et le potentiel d'équilibre interfacial de la $i^{\text{ième}}$ réaction impliquant les minoritaires; z_{μ}, z_{M} sont les signes des charges correspondantes (± 1). Les potentiels d'interface n'intervenant que par des termes de la forme $\delta V - \delta V_{e\mu i}$, il est plus simple de leur substituer, en conservant les mêmes symboles, les potentiels d'électrode aux bornes de la chaîne Cu/S-C/Sol./Calomel, ce qui élimine les concentrations de porteurs dans l'expression de $\delta V_{e\mu i}$, δV_{eMj}, qui ne dépendent plus que des concentrations superficielles des réactifs en solution; 2° les réactions *i*, *j*, ... sont orientées dans le sens du transfert des porteurs vers l'extérieur de l'électrode (¹). Les porteurs sont affectés des coefficients stœchiométriques ν_i, N_j.

L'application de la relation de de Donder-Pourbaix (³) et l'équation de conservation électrique permet d'écrire le système suivant, les réactions *i* et *j* étant supposées ne faire intervenir qu'une seule sorte de porteurs :

$$\frac{v_{\mu i}}{\nu_i k_{\mu i}} = e z_{\mu} (\delta V - \delta V_{e\mu i}) + kT \operatorname{Log}\left[1 + \frac{\tau \mathcal{L}_0}{C_{\mu}(1 + \xi \sqrt{D\tau})}\right],$$

$$\frac{v_{Mj}}{N_j k_{Mj}} = e z_M (\delta V - \delta V_{eMj}), \qquad z_{\mu} \Sigma v_{\mu i} + z_M \Sigma v_{Mj} = 0.$$

On pose $\partial V = \partial V_0 + \Delta \partial V$, où ∂V_0 est la différence de potentiel dans l'obscurité et $\Delta \partial V$ la tension photoélectrique :

$$(1) \qquad \partial V_0 = [\Sigma \nu_i k_{\mu i} \, \partial V_{e\mu i} + \Sigma N_j k_{Mj} \, \partial V_{eMj}] [\Sigma \nu_i k_{\mu i} + \Sigma N_j k_{Mj}]^{-1},$$

$$(2) \qquad \Delta \partial V = - \frac{z_\mu k T}{e} \frac{\Sigma \nu_i k_{\mu i}}{\Sigma \nu_i k_{\mu i} + \Sigma N_j k_{Mj}} \operatorname{Log} \left[1 + \frac{\tau \mathcal{L}_0}{C_\mu (1 + \xi \sqrt{D\tau})} \right],$$

avec

$$\partial V_{e\mu i} = \partial V_{eMi}, \qquad k_{\mu i} = k^0_{\mu i} C_\mu^{\nu_i (1-\alpha_i)}, \qquad k_{Mj} = k^0_{Mj} C_M^{N_j (1-\alpha_j)},$$

α_i, α_j étant les coefficients de transfert relatifs au « passage en solution » des porteurs considérés et $k^0_{\mu i}$ k^0_{Mj}, dépendant des concentrations superficielles des réactifs en solution ([4]). La présence de réaction à deux types de porteurs ($\nu_i \mu + \ldots \rightleftharpoons N_i M + \ldots$) introduirait dans Σ_i (minoritaire) des termes de la forme

$$(\nu_i + N_i) k_{\mu i} = (\nu_i + N_i) k^0_{\mu i} C_\mu^{\nu_i (1-\alpha_i)} C_M^{N_i \alpha_i} = (\nu_i + N_i) k^0_{\mu i} n_i^{2 N_i \alpha_i} C_\mu^{\nu_i - \alpha_i (\nu_i + N_i)}.$$

En ne considérant que les réactions à un seul type de porteurs, on obtient

$$(1') \qquad \partial V_0 = \frac{\Sigma \nu_i k^0_{\mu i} C_\mu^{\nu_i (1-\alpha_i)} \, \partial V_{e\mu i} + \Sigma N_j k^0_{Mj} C_M^{N_j (1-\alpha_j)} \, \partial V_{eMj}}{\Sigma \nu_i k^0_{\mu i} C_\mu^{\nu_i (1-\alpha_i)} + \Sigma N_j k^0_{Mj} C_M^{N_j (1-\alpha_j)}},$$

$$(2') \qquad \Delta \partial V = - \frac{z_\mu k T}{e} \frac{\Sigma \nu_i k^0_{\mu i} C_\mu^{\nu_i (1-\alpha_i)}}{\Sigma \nu_i k^0_{\mu i} C_\mu^{\nu_i (1-\alpha_i)} + \Sigma N_j k_{Mj} C_M^{N_j (1-\alpha_j)}} \operatorname{Log} \left[1 + \frac{\tau \mathcal{L}_0}{C_\mu (1 + \xi \sqrt{D\tau})} \right].$$

Théoriquement, l'analyse des mécanismes superficiels peut être obtenue par l'application des formules (1′) et (2′). A titre d'approximation, nous envisageons le cas de réactions monoélectroniques (ν_i, $N_j = 1$) avec α_i, $\alpha_j = 0$. Nous exprimons (1′) et (2′) en fonction de la concentration d'électrons (e^-), les indices e et h indiquant respectivement les électrons et les trous. On pose

$$K_h = \Sigma k^0_{hi},$$
$$K_e = \Sigma k^0_{ej}, \qquad \overline{\partial V}_{eh} = (\Sigma k^0_{hi} \, \partial V_{ehi}) (\Sigma k^0_{hi})^{-1}, \qquad \overline{\partial V}_{ee} = (\Sigma k^0_{ej} \, \partial V_{eej}) (\Sigma k^0_{ej})^{-1}.$$

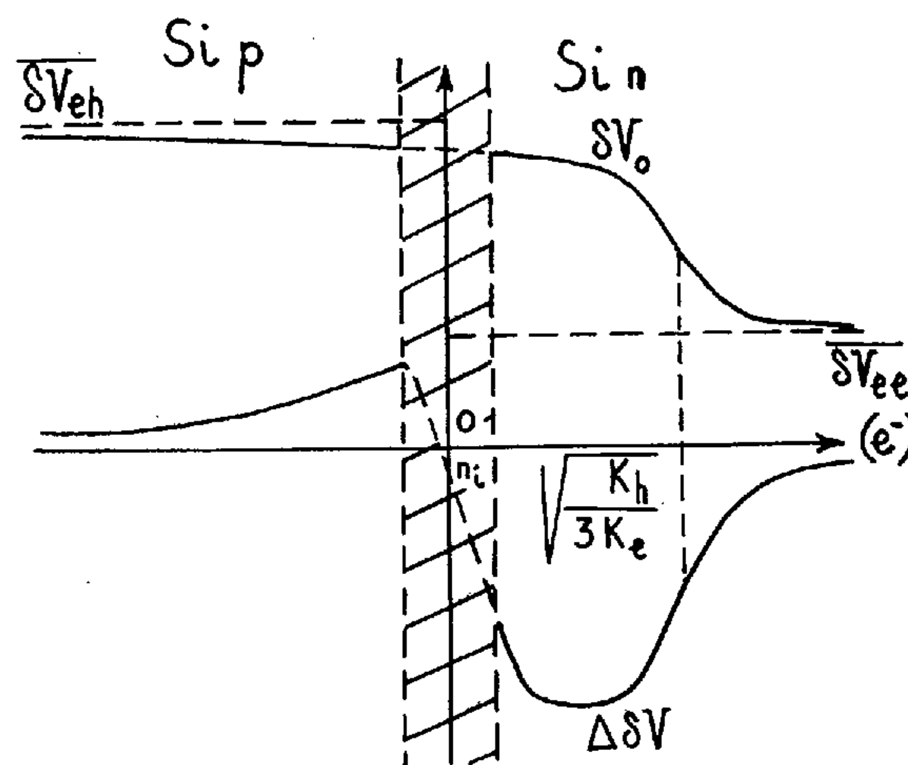
Ainsi, pour les types n et p :

$$(1'') \qquad \partial V_0 = [K_h \overline{\partial V}_{eh} n_i^2 + K_e \overline{\partial V}_{ee} (e^-)^2] [K_h n_i^2 + K_e (e^-)^2]^{-1},$$

$$(2'') \qquad \begin{cases} \text{pour } n \text{ seul :} \quad \Delta \partial V = - \dfrac{kT}{e} \dfrac{K_h n_i^2}{K_h n_i^2 + K_e (e^-)^2} \operatorname{Log} \left[1 + \dfrac{\tau \mathcal{L}_0 (e^-)}{n_i^2 (1 + \xi \sqrt{D\tau})} \right]; \\ \text{pour } p \text{ seul :} \quad \Delta \partial V = \dfrac{kT}{e} \dfrac{K_e (e^-)^2}{K_h n_i^2 + K_e (e^-)^2} \operatorname{Log} \left[1 + \dfrac{\tau \mathcal{L}_0}{(e^-)(1 + \xi \sqrt{D\tau})} \right]. \end{cases}$$

La figure indique les variations de ∂V_0 et $\Delta \partial V$ en coordonnées semi-logarithmiques. Si K_e diminue par rapport à K_h, le point d'inflexion des courbes se déplace dans le sens des (e^-) croissants ; simultanément, $\Delta \partial V$ tend plus rapidement vers zéro dans la zone p et son maximum dans la zone n

s'élève. Ainsi s'explique l'instabilité particulière des systèmes redox à minoritaires lors d'une illumination, d'une contamination par un système à majoritaires ou d'une variation de résistivité, au voisinage de la concentration critique $\sqrt{K_h/3K_e}\, n_i$.



(¹) G. Feuillade et S. Marette, *J. Chim. phys.* (à paraître en avril-mai 1961).
(²) P. Van Rysselberghe, *Electrochemical affinity*, Hermann, Paris, 1955.
(³) I. Prigogine, *Thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Dunod, Paris, 1949, p. 29-43.
(⁴) P. Delahay, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 8, 1957, p. 229.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Obtention d'un courant polyphasé à partir d'un courant monophasé de fréquence variable.* Note (*) de MM. **Vladimir Gavreau**, **Albert Calaora** et **Marcel Miane**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les courants monophasés de fréquence variable sont faciles à transmettre par radio ou à reproduire par un magnétophone, mais les courants polyphasés conviennent mieux pour la commande directe [1] par selsyns.

Or, s'il est facile d'obtenir un courant polyphasé à partir d'un courant monophasé de fréquence constante, de très grandes difficultés se présentent dans le cas d'une fréquence variable, car les déphasages produits par des selfs et par des capacités, varient avec la fréquence.

Nous avons réalisé un montage électronique à changement de fréquence, permettant d'obtenir un courant polyphasé à partir d'un courant monophasé de fréquence variable. Il est basé sur le fait que les relations de phase se conservent dans un changeur de fréquence à plusieurs voies, à condition d'utiliser le même « oscillateur local » pour toutes ces voies. Pour obtenir un courant triphasé de fréquence variable f, nous partons d'un courant triphasé de fréquence assez élevée, $F_0 = \text{Cte}$. Nous faisons le changement de fréquence pour chacune des phases (tensions u_1, u_2, u_3) en utilisant comme « oscillateur local commun », la tension monophasée u de fréquence variable F. On obtient ainsi les trois composantes v_1, v_2, v_3 de la tension triphasée de fréquence variable $F_0 - F = f$.

En effet, soient

$$u_1 = U_0 \cos \omega_0 t, \qquad u_2 = U_0 \cos\left(\omega_0 t + \frac{2\pi}{3}\right),$$

$$u_3 = U_0 \cos\left(\omega_0 t + \frac{4\pi}{3}\right) \qquad \text{et} \qquad u = U\cos(\omega t + \varphi).$$

Alors

$$v_1 = u_1 u = U_0 U \cos(\omega_0 t)\cos(\omega t + \varphi) = \frac{U_0 U}{2}\cos[(\omega_0 - \omega)t - \varphi] + \frac{U_0 U}{2}\cos[(\omega_0 + \omega)t + \varphi]$$

et

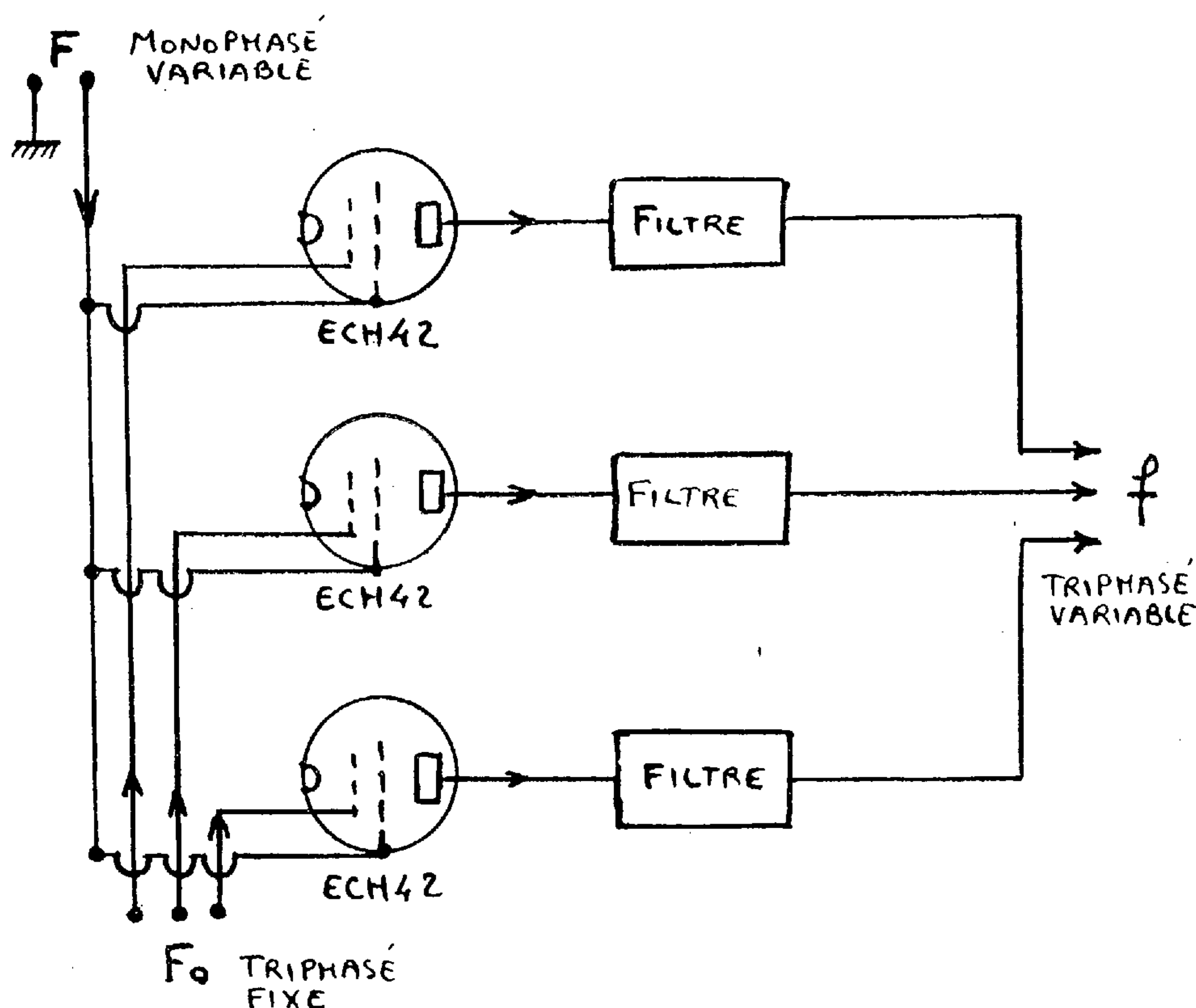
$$v_2 = u_2 u = U_0 U \cos\left(\omega_0 t + \frac{2\pi}{3}\right)\cos(\omega t + \varphi) = \frac{U_0 U}{2}\cos\left[(\omega_0 - \omega)t - \varphi + \frac{2\pi}{3}\right] + \frac{U_0 U}{2}\cos\left[(\omega_0 + \omega)t + \varphi + \frac{2\pi}{3}\right].$$

On voit que v_2 est déphasé de $2\pi/3$ par rapport à v_1.

On trouverait de même que v_3 est déphasé de $4\pi/3$ par rapport à v_1.

Par conséquent, v_1, v_2, v_3 *est une tension triphasée*, tout comme u_1, u_2, u_3. Mais cette tension est *de fréquence variable* $f = (\omega_0 - \omega)/2\pi$ (seule la composante de pulsation $\omega_0 - \omega$ nous intéresse, car la composante $\omega_0 + \omega$ est de fréquence trop élevée : on l'élimine facilement par un filtre passe-bas).

En pratique, nous avons utilisé les fréquences suivantes : $F_0 = 500$ Hz, F variant entre 475 et 425 Hz, de façon à obtenir un courant triphasé de fréquence variant entre 25 et 75 Hz, convenant pour la commande d'un selsyn différentiel pouvant tourner dans un sens et dans l'autre avec une vitesse pouvant atteindre 1500 t/mn.



Le courant triphasé de fréquence constante F_0 était fourni par une sirène photoélectrique. Nous avons utilisé des filtres passe-bas pour séparer le courant triphasé de fréquence variant entre 25 et 75 Hz. L'emploi de plusieurs fréquences F_0 différentes (et de fréquences F correspondantes) permet une télécommande multiple simultanée ainsi que l'enregistrement et la reproduction de plusieurs commandes simultanées indépendantes au moyen d'un magnétophone ordinaire.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) Commande consistant à utiliser les selsyns comme des moteurs synchrones différentiels et à utiliser des « moteurs à collecteur fixe » pour amplifier leur couple mécanique (Brevets français nos 1.142.019, 1.187.699 et 1.232.357 du Centre National de la Recherche Scientifique).

(*Centre de Recherches Scientifiques et Maritimes,*
66, rue Saint-Sébastien, Marseille, 6e.)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Utilisation d'un éclairage quasi incohérent pour l'observation d'objets amorphes en Microscopie électronique.* Note (*) de M. **Pierre Selme**, présentée par M. Armand de Gramont.

On utilise habituellement en Microscopie électronique un éclairage assez fortement cohérent. Il en résulte des figures de défocalisation pouvant conduire à des interprétations fausses des images. Étude de la reproduction en Microscopie électronique des conditions classiques d'éclairage incohérent de la Microscopie optique. Les conditions de réalisations expérimentales sont discutées.

Les tentatives d'évaluation du contraste des images obtenues au microscope électronique, basées sur les seuls phénomènes de diffusion, ont conduit d'une part à préconiser des angles d'illumination de l'ordre de 5.10^{-4} rad pour obtenir une bonne différentiation entre deux régions de l'objet et, d'autre part, n'ont pas permis de rendre compte quantitativement de manière satisfaisante de la visibilité de détails fins voisins de la limite de résolution, dans les objets amorphes constitués d'éléments légers ([1]), ([2]). C'est pourquoi on a fait appel à la partie cohérente du faisceau diffusé susceptible d'interférer avec le faisceau direct. Il en résulte un contraste de phase dû aux aberrations du système optique et qui peut être accru par une légère défocalisation de l'objectif ([3]), ([4]).

Les microscopes électroniques actuels sont conçus pour permettre des angles d'illumination de $\alpha = 10^{-3}$ à 2.10^{-4} rad, ce qui conduit dans le plan-objet à des largeurs de cohérence $\lambda/2\alpha$ compris entre 20 et 100 Å. Dans ces conditions, l'importance des phénomènes d'interférence devient prépondérante dans l'aspect des détails de l'image, au voisinage de la limite de résolution dès qu'on s'écarte du plan de bonne mise au point d'une distance supérieure à 0,1 μ.

Il en résulte des figures qui peuvent fausser l'interprétation des images. Ainsi, un film de carbone paraît avoir une texture granulaire très marquée, d'autant plus grossière qu'on s'écarte davantage du plan de mise au point ([5]), mais l'image conserve une netteté apparente pour des défocalisations d'autant plus importantes que l'angle d'illumination est plus petit.

Éclairage à faible cohérence. — Nous avons cherché à réaliser des conditions d'éclairage se rapprochant le plus possible de l'incohérence : l'angle d'ouverture du condenseur a été porté à la même valeur que l'ouverture optimale de l'objectif, soit $\alpha_0 = 6.10^{-3}$ rad, dans le cas considéré. Pour réduire l'éclairement auquel est soumis l'objet à des valeurs comparables à celles qui sont utilisées dans les conditions habituelles d'observation,

nous avons réduit la brillance du « cross-over » en augmentant la polarisation du Wehnelt.

Nous avons aussi réalisé, dans une autre série d'expériences, les conditions d'éclairage de Köhler au moyen du double condenseur convenablement excité mais il est plus difficile de contrôler la bonne exécution de ce réglage. D'autre part le centrage est plus délicat et l'homogénéité du faisceau laisse souvent à désirer.

Pour conserver une résolution voisine d'une dizaine d'angströms, il devient essentiel :

1° d'utiliser un objectif de faible aberration chromatique et sphérique;

2° d'employer un diaphragme d'objectif convenablement situé, c'est-à-dire au voisinage immédiat du plan focal image, et dont l'ouverture corresponde dans des limites assez étroites, à l'ouverture optimale α_0;

3° de réaliser un centrage impeccable du système d'éclairage canon-condenseur de manière à obtenir un faisceau homogène;

4° de placer l'objet de telle sorte que son support (film de carbone, de collodion ou de formvar) soit du côté de la source et la préparation du côté de l'objectif.

Dans ces conditions, l'image du faisceau direct, au foyer de l'objectif, frappe les bords du diaphragme et la contamination de ce dernier est extrêmement rapide.

Nous avons donc réduit l'angle d'illumination aux 2/3 de α_0, ce qui amène une cohérence partielle, mais la comparaison des images fournies par des objets à faible contraste montre que l'aspect est pratiquement le même qu'en éclairage quasi incohérent, très différent de celui obtenu avec des angles d'illumination égaux ou inférieurs à 2.10^{-3} rad. Il est impossible notamment d'obtenir des franges de contour sur le bord de trous d'un film de carbone et celui-ci ne présente pratiquement aucune pseudo-texture.

Le contraste de l'image est maximal pour la mise au point et la profondeur de champ ne dépend pratiquement que des dimensions du cercle de confusion dans les conditions de Gauss soit sensiblement $\pm 0,1\ \mu$ pour une résolution d'une dizaine d'angströms; l'image disparaît presque complètement pour des défocalisations de l'ordre du micron, tant par perte de contraste de détail que par élargissement de la tache image.

Le plan de meilleure mise au point diffère sensiblement de celui qui correspond à un éclairage plus cohérent et ceci, d'une manière très notable en fonction de l'aberration sphérique de l'objectif.

De bonnes images ont pu être obtenues dans ces conditions ([6]), à partir de coupes fines de divers types d'objets biologiques, montrant une réso-

lution au moins égale à une quinzaine d'angströms et présentant un contraste, pour les fins détails, supérieur à ce qu'auraient pu laisser espérer les évaluations basées sur la diffusion des électrons par l'objet.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) C. E. HALL, *J. appl. Phys.*, 22, 1951, p. 655.

(2) J. HILLIER et E. G. RAMBERG, *Z. angew. Phys.*, 2, 1950, p. 19.

(3) KAZUO ITO, *Colloque international du C. N. R. S. sur les techniques récentes de Microscopie électronique et corpusculaire*, Toulouse, 4-8 août 1955, p. 71.

(4) Mme M. FAGOT et M. CH. FERT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 94.

(5) B. V. BORRIES et F. LENZ, *Proc. of the Stockholm Conference on Electron Microscopy*, septembre 1956, p. 60.

(6) P. LÉPINE et Mlle O. CROISSANT, Communication au *Colloque de la Société française de Microscopie électronique*, Lyon, 16 et 17 février 1961.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Variation des constantes d'écran magnétique avec les distances aux orbitales à symétrie sphérique.* Note de M. **Jean Guy**, Mlle **Françoise Cabaret** et M. **Jean-René Didry**, présentée par M. Paul Pascal.

Les formules déduites de la méthode de variation pour la détermination des constantes d'écran magnétique $\bar{\sigma}$ conduisent à des résultats rigoureux pour les orbitales à symétrie sphérique. Les lois obtenues montrent que $\bar{\sigma}$ ne varie pas proportionnellement à R^{-3} lorsque R (distance du centre de l'orbitale au noyau étudié) devient grand.

Pour un noyau donné, à spin nucléaire non nul, la détermination théorique des « déplacements chimiques » pour les raies de résonance magnétique nucléaire qui lui sont attribuables, dépend du calcul de la constante d'écran $\bar{\sigma}$, tiers de la moyenne (sur toutes les orientations possibles de la molécule) de la trace du tenseur $\vec{\vec{\sigma}}$, tel que

$$(1)\qquad \vec{\mathcal{H}}_{\text{local}} = \left(1 - \vec{\vec{\sigma}}\right)\vec{\mathcal{H}}_{\text{appliqué}}.$$

Dans le cadre de l'approximation où l'on admet que la fonction propre électronique est suffisamment bien représentée par un produit simple d'orbitales moléculaires, $\bar{\sigma}$ devient la somme de constantes partielles $\bar{\sigma}_k$, attachées à chacune des orbitales normées Φ_k. Enfin, à partir des formules établies par Stephen [1] en utilisant la méthode de variation, on obtient, pour des orbitales Φ_k réelles

$$(2)\qquad \bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{6mc^2}\int \vec{r}\left(2\vec{r'} - \overrightarrow{\text{rot}}.\vec{G}_k\right)\frac{\Phi_k^2}{r^3}\,d\tau,$$

où $\vec{r}$ est le vecteur allant du noyau à l'élément de volume et $\vec{r'}$ le vecteur-position pris à partir d'une origine arbitraire. Les composantes des vecteurs $\vec{G}$ sont, d'autre part, des solutions des systèmes d'équations [2]

$$(3)\qquad \text{div}\left[\Phi^2\,\overrightarrow{\text{grad}}\,G_u\right] = \left(v\frac{\partial}{\partial w} - w\frac{\partial}{\partial v}\right)\Phi^2 \qquad (u, v, w = x, y, z)$$

telles que les fonctions $\Phi_k\left[1 + (i\pi e/hc)\,\vec{\mathcal{H}}.\vec{G}_k\right]$ soient de carré sommable.

La relation (2) permettra donc le calcul de $\bar{\sigma}_k$ chaque fois que $\vec{G}_k$ sera suffisamment bien connu. C'est notamment le cas des orbitales à symétrie sphérique pour lesquelles $\vec{G}_k = 0$ lorsque l'origine est choisie au centre de symétrie de l'orbitale. Dans ce cas particulier, le calcul peut être conduit

jusqu'à son terme, en passant aux coordonnées sphéroïdales $r = (\mathrm{R}/2)(\lambda + \mu)$, $r' = (\mathrm{R}/2)(\lambda - \mu)$. On a

$$(4)\qquad \bar{\sigma} = \frac{e^2}{3mc^2}\int \vec{r}.\vec{r}'\,\frac{[\Phi(r')]^2}{r'^3}\,d\tau = \frac{\mathrm{R}^2 e^2}{12\,mc^2}\int \frac{\left\{\Phi\left[\frac{\mathrm{R}}{2}(\lambda-\mu)\right]\right\}^2(\lambda^2+\mu^2-2)(\lambda-\mu)}{(\lambda+\mu)^2}\,d\lambda\,d\mu\,d\varphi.$$

La valeur numérique de cette dernière intégrale sera aisément atteinte après deux intégrations par parties, l'une le long des lignes $\mu = \mathrm{Cte}$, l'autre le long de $\lambda = \mathrm{Cte}$. On trouve de cette manière

$$(5)\qquad \frac{12\,mc^2}{\mathrm{R}^2 e^2}\bar{\sigma} = -\int_1^{\infty}\left[\frac{\Phi^2(\lambda^2+\mu^2-2)(\lambda-\mu)}{\lambda+\mu}\right]_{\mu=-1}^{\mu=+1} d\lambda\,d\varphi + \int \frac{\frac{\partial(\Phi^2)}{\partial\mu}(\lambda^2+\mu^2-2)(\lambda-\mu)+\Phi^2[2\mu(\lambda-\mu)-(\lambda^2+\mu^2-2)]}{\lambda+\mu}\,d\lambda\,d\mu\,d\varphi$$

et

$$(6)\qquad \frac{12\,mc^2}{\mathrm{R}^2 e^2}\bar{\sigma} = -\int_{-1}^{+1}\left[\frac{\Phi^2(\lambda^2+\mu^2-2)(\lambda-\mu)}{\lambda+\mu}\right]_{\lambda=1}^{\lambda=+\infty} d\mu\,d\varphi + \int \frac{\frac{\partial(\Phi^2)}{\partial\lambda}(\lambda^2+\mu^2-2)(\lambda-\mu)+\Phi^2[2\lambda(\lambda-\mu)+(\lambda^2+\mu^2-2)]}{\lambda+\mu}\,d\lambda\,d\mu\,d\varphi.$$

Comme Φ^2 est fonction de r' seulement et que ceci entraîne $\partial(\Phi^2)/\partial\lambda = -\partial(\Phi^2)/\partial\mu$, l'addition des deux expressions (5) et (6) conduit à

$$(7)\qquad \frac{12\,mc^2}{\pi\mathrm{R}^2 e^2}\bar{\sigma} = -\int_1^{\infty}\left\{\Phi\left[\frac{\mathrm{R}}{2}(\lambda-1)\right]\right\}^2(\lambda-1)^2\,d\lambda + \int_1^{\infty}\left\{\Phi\left[\frac{\mathrm{R}}{2}(\lambda+1)\right]\right\}^2(\lambda+1)^2\,d\lambda - \int_{-1}^{+1}\left\{\Phi\left[\frac{\mathrm{R}}{2}(1-\mu)\right]\right\}^2(1-\mu)^2\,d\mu + 2\int\left\{\Phi\left[\frac{\mathrm{R}}{2}(\lambda-\mu)\right]\right\}^2(\lambda-\mu)\,d\lambda\,d\mu.$$

Il suffit de faire respectivement les changements de variable

$$r' = \frac{\mathrm{R}}{2}(\lambda-1),\qquad r' = \frac{\mathrm{R}}{2}(\lambda+1)\qquad \text{et}\qquad r' = \frac{\mathrm{R}}{2}(1-\mu)$$

dans la première, la deuxième et la troisième intégrale de (7) pour arriver à

$$(8)\qquad \bar{\sigma} = -\frac{4\pi e^2}{3\mathrm{R}mc^2}\int_0^{\mathrm{R}}[\Phi(r')]^2 r'^2\,dr' + \frac{\pi e^2\mathrm{R}^2}{6mc^2}\int\left\{\Phi\left[\frac{\mathrm{R}}{2}(\lambda-\mu)\right]\right\}^2(\lambda-\mu)\,d\lambda\,d\mu\,d\varphi.$$

L'expression (8) est toujours facilement intégrable dès que Φ est analytiquement connue. Pour une fonction hydrogénoïde du type

$$\Phi^2 = \frac{Z'^3}{\pi}e^{-2Z'r'},$$

on obtient, par exemple,

$$\bar{\sigma} = \frac{e^2}{3mc^2} Z' e^{-2Z'R} [1 + 2Z'R] = \bar{\sigma}_{\text{Lamb}} e^{-2Z'R} [1 + 2Z'R]. \tag{9}$$

La constante d'écran pour toute distance R se déduit du produit de la constante de Lamb (R = o) par la fonction de la distance $e^{-2Z'R}(1 + 2Z'R)$. On remarque ainsi, dans ce cas simple d'une orbitale hydrogénoïde, que la constante d'écran ne varie pas comme R^{-3} aux grandes distances, ainsi que cela est usuellement admis ([1]).

([1]) M. J. STEPHEN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 242, 1957, p. 264.
([2]) J. TILLIEU et J. GUY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1203.

(*Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie* et *Groupe de Chimie théorique de l'École Polytechnique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectromètre à petit réseau pour l'infrarouge lointain* (45-150 μ). Note (*) de MM. **Pierre Delorme** et **Armand Hadni**, présentée par M. Jean Lecomte.

Description d'un appareil de dimensions très réduites pour l'étude de la région de 45 à 150 μ. Étude du germanium et de six composés aromatiques.

Trois appareils de ce type ont été présentés récemment ([1]), ([2]), ([3]). Ce spectromètre (*fig.* 1) dont l'intérêt a été montré par ailleurs ([4]), ([5]), utilise un réseau R à 8 traits/mm, de dimensions 68,6 × 68,6 mm et dont l'angle de miroitement vaut 26° 45′. La source S est une lampe à vapeur

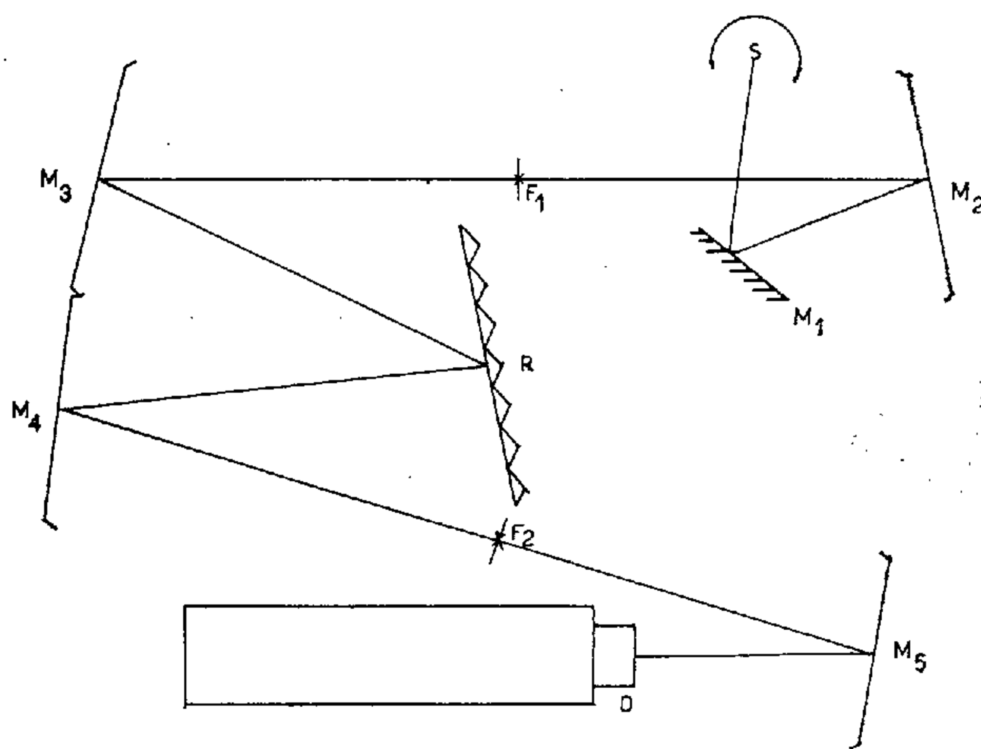


Fig. 1.

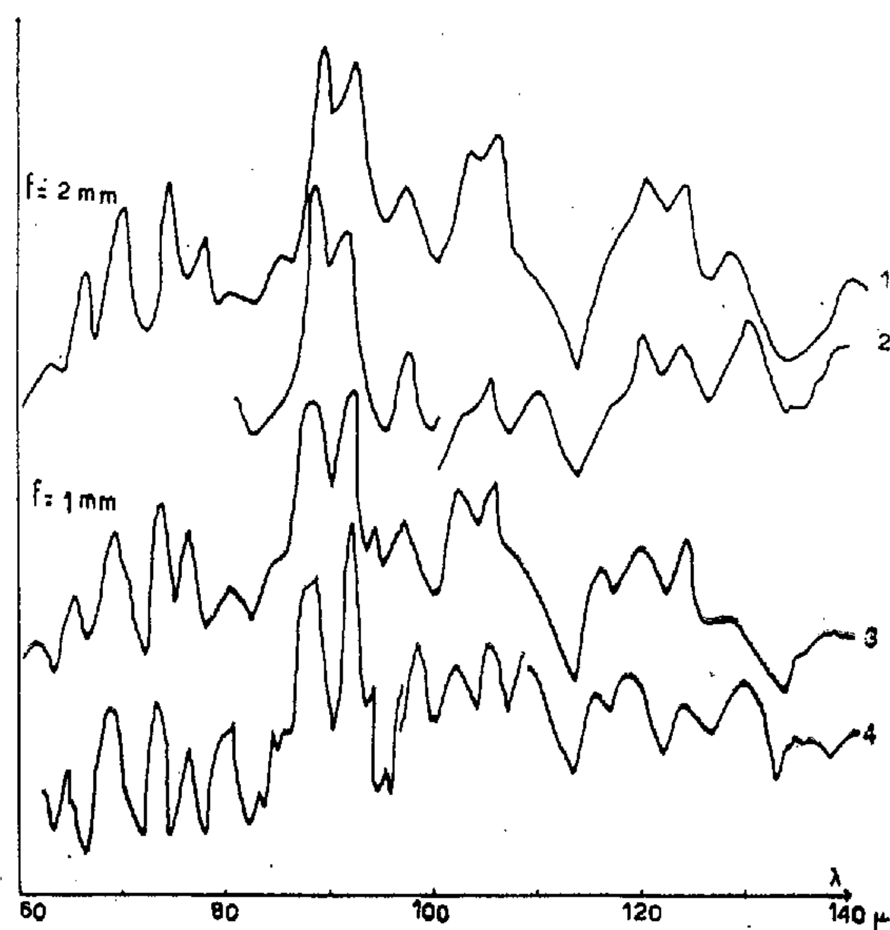


Fig. 2.

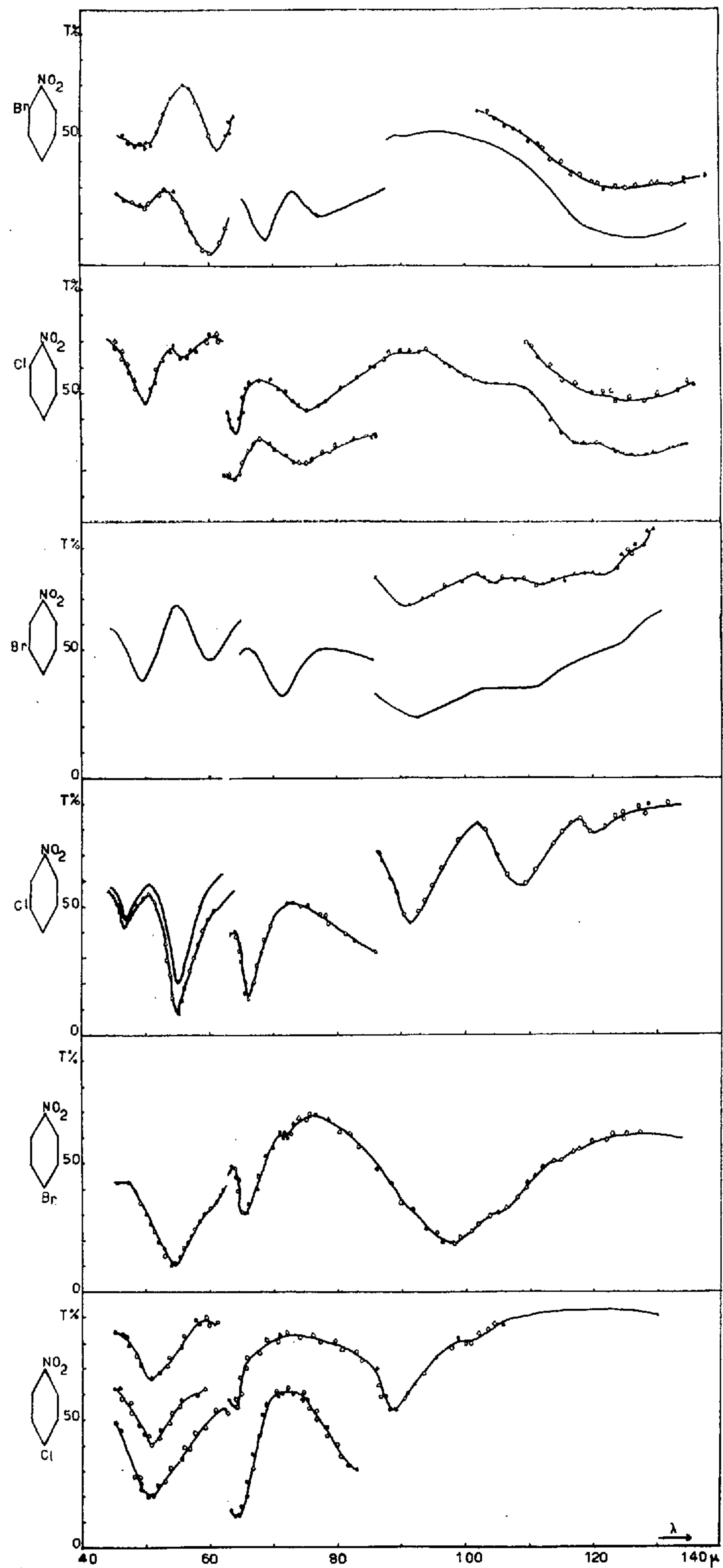


Fig. 3.

de mercure et le récepteur D un détecteur de Golay : M_1 représente un miroir plan; M_2, M_3, M_4, M_5 des miroirs sphériques.

L'interposition d'une lame de quartz, de 0,5 mm d'épaisseur, recouverte de noir de fumée incorporé à une mince couche de paraffine, et la réflexion sur le miroir plan dépoli M_1 éliminent la lumière parasite. L'appareil est utilisé dans le premier ordre de 65 à 140 μ et dans le second ordre de 45 à 70 μ. La séparation de ces deux ordres s'obtient par une lame de ICs d'épaisseur 5 mm (de 45 à 65 μ) et par une réflexion sélective sur une lame de chlorure de thallium remplaçant le miroir M_1 (de 80 à 140 μ).

Le parcours optique réduit (70 cm) permet l'obtention sans dessèchement du spectre de rotation de la vapeur d'eau. Enregistrées avec des fentes de 1 et 2 mm, nos courbes (1-3) montrent une résolution analogue à celle des spectres (2-4) de Mac Cubbin (6) (*fig.* 2).

Le spectromètre est placé dans un caisson cylindrique dont les dimensions réduites (diamètre, 50 cm; hauteur, 40 cm) permettent un dessèchement rapide par simple introduction de silicagel. L'énergie dont nous disposons est alors multipliée par 2,5.

La transmission du germanium, à peine supérieure à 20 % de 45 à 55 μ en bon accord avec des résultats déjà obtenus (7), croît avec la longueur d'onde, mais ne dépasse guère 35 % à 130 μ. L'utilisation du germanium comme fenêtre ne semble donc pas présenter d'intérêt dans notre région.

Pour l'étude des composés solides, nous employons des pastilles dans lesquelles le produit est comprimé avec du polythène en poudre. Les spectres de chloronitrobenzènes et de bromonitrobenzènes (*fig.* 3), obtenus pour diverses concentrations, montrent de nombreuses bandes. Leur interprétation est actuellement en cours.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) E. K. Plyler et N. Aquista, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 56, 1956, p. 149.
(2) T. K. Mc Cubbin et R. C. Lord, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 689.
(3) A. Hadni et E. Decamps, *Revue Universelle des Mines*, 9e série, 15, 1959.
(4) A. Hadni, *J. Phys. Rad.*, 8e série, 17, 1956, p. 77.
(5) A. Hadni, *Ann. Phys.*, 13e série, 1, 1956, p. 234 et 765.
(6) T. K. Mc Cubbin, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 668.
(7) M. Mills et B. Crawford, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 489.

RAYONS X. — *Note sur le spectre d'émission M de rayons X du plutonium.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Bobin** et **Jean Despres**, présentée par M. Francis Perrin.

Au moyen du microanalyseur à sonde électronique, les auteurs ont dépouillé une grande partie du spectre d'émission M du plutonium. Ces expériences ont mis en évidence des groupes satellites accompagnant les raies les plus intenses.

Les travaux déjà publiés sur le spectre d'émission de rayons X du plutonium [1], [2], [3], [4] ont traité exclusivement des raies L. Pour accéder aux raies M, de longueurs d'onde comprises entre 2 000 et 5 000 uX, il faut disposer d'un spectrographe à haute résolution, placé dans la même enceinte sous vide que l'échantillon étudié, afin de limiter l'absorption. Le *microanalyseur à sonde électronique* de Castaing [5] satisfait à une telle condition.

Nous avons d'abord, au moyen d'un alliage uranium-plutonium-molybdène comportant 20 % en poids de plutonium et 10 % de molybdène, stabilisé en phase γ, étalonné notre spectrographe à cristal de quartz courbé (réflexion $10\bar{1}1$). Cette expérience nous permet de repérer exactement les angles de Bragg des raies intenses $M\alpha_1$, $M\beta_1$ et $M\gamma$ du plutonium par rapport à ceux des raies bien connues de l'uranium. Ensuite nous analysons le spectre émis par un échantillon de plutonium pur.

Les résultats que nous avons obtenus sont reportés dans le tableau I.

Tableau I.

Raies M *du plutonium.*

Émission.	λ (uX).	$\frac{\nu}{R}$.	$\frac{\nu}{R}$ calculé.	γ.	Émission.	λ (uX).	$\frac{\nu}{R}$.	$\frac{\nu}{R}$ calculé.
$M_I N_{III}$ …	2 609	350	351		$N_{III} N_V$ …	3 295	276,5	276
$M_{II} N_I$ …	non observée	–	–		$M_{III} O_I$ …	3 010	303	304
$M_{II} N_{IV}$ …	2 647	344,7	345		$M_{III} O_V$ …	2 784	328	328
$M_{II} O_V$ …	non observée	–	–	β.	$M_{IV} N_{VI}$ …	3 508	260	260
$M_{II} N_I$ …	4 118	221	221		$M_{IV} O_L$ …	non observée	–	–
$M_{III} N_{IV}$ …	3 336	273,5	274	α_2.	$M_V N_{VI}$ …	3 712	245,3	246
				α_1.	$M_V N_{VII}$ …	3 697	246,5	

L'erreur que nous pouvons faire sur les longueurs d'onde est de $\pm$ 1 uX. A titre indicatif, nous donnons dans ce même tableau I les valeurs de ν/R calculées en appliquant aux raies M des éléments lourds la loi de Moseley.

Les raies $M\alpha_1$ et $M\beta$, intenses, du plutonium apparaissent accompagnées de satellites. Une analyse fine de ces raies nous met en mesure de séparer graphiquement les différentes composantes des groupes de satellites. L'expérience a d'abord été réalisée avec de l'uranium afin de se rendre

compte de la validité de cette méthode. La figure 1 donne, à titre d'exemple, la résolution graphique des satellites de la raie Mβ émise par un échantillon de plutonium en phase α.

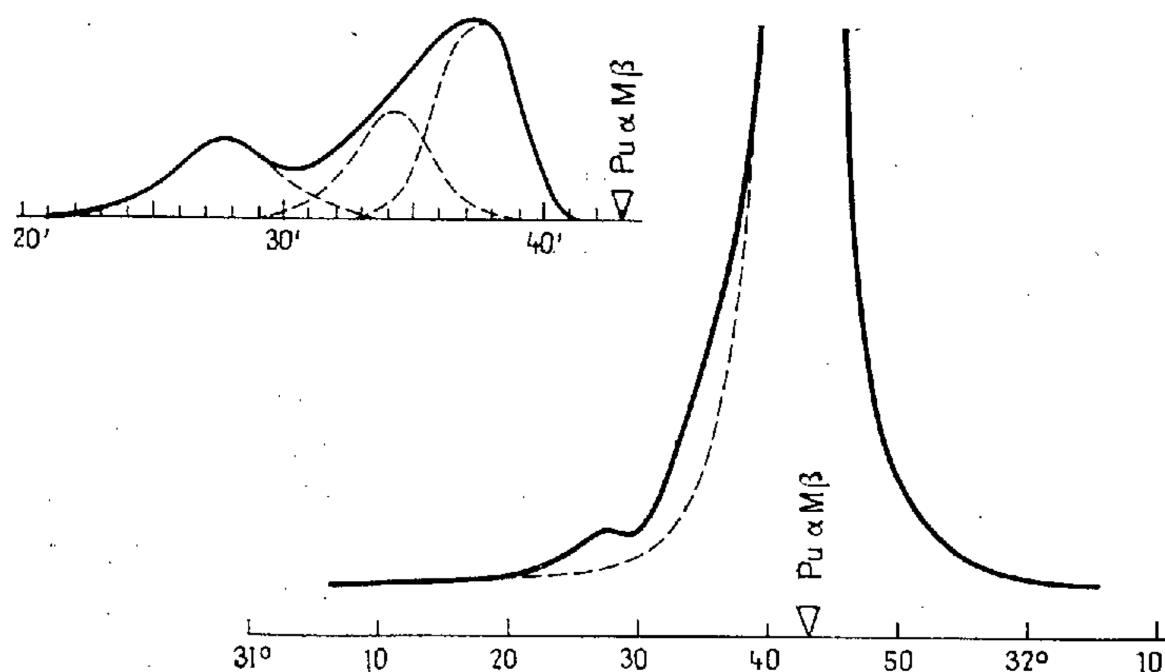


Fig. 1. — Exemple de résolution graphique de satellites.

Nous avons, de plus, tenté dans ces analyses fines, de comparer deux phases du plutonium : la phase α, monoclinique, qui est stable à la température ordinaire et la phase δ, cubique à face centrée, qui peut être retenue

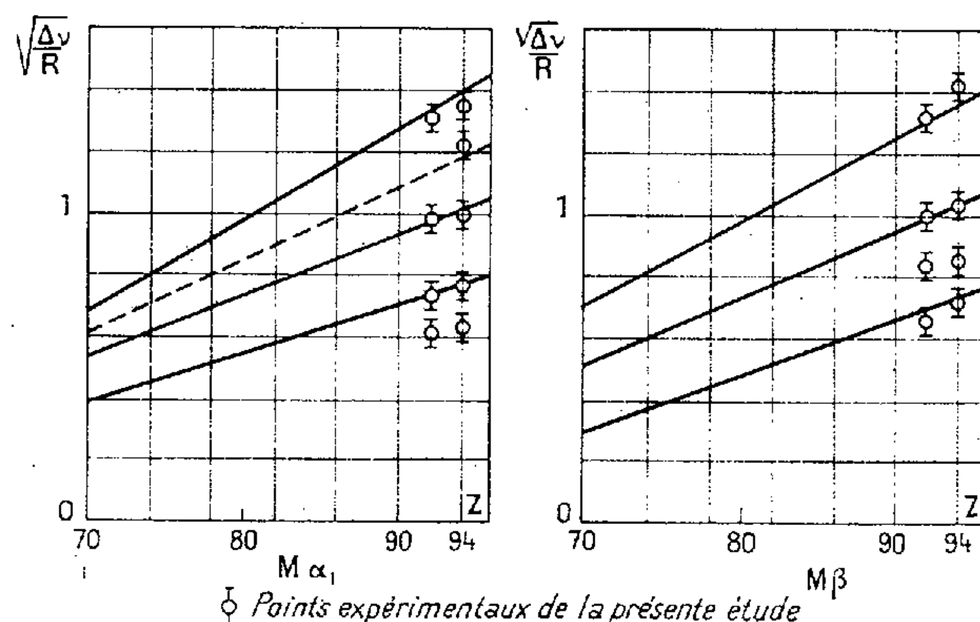


Fig. 2. — Diagramme de Moseley des satellites M.

à cette température, au moyen par exemple, d'une addition de 10 atomes pour 100 d'aluminium. Pour identifier les satellites nous avons confronté dans un diagramme de Moseley (*fig.* 2) nos résultats avec ceux de Hirsh [6] sur les éléments lourds.

Le tableau II groupe les longueurs d'onde des raies que nous avons obtenues, ainsi que des renseignements *qualitatifs* sur leurs intensités dans les deux phases étudiées du plutonium. On remarque cependant que les satellites sont, dans leur ensemble, nettement plus intenses dans le spectre d'émission du plutonium δ. Nous proposons l'explication suivante : lorsque des électrons sont éjectés d'un niveau $M_{IV V}$ ou $N_{IV V}$, seules sont notables les transitions vers un état *f*. En admettant que les satellites apparaissent

parce qu'il se produit une ionisation multiple due par exemple à l'effet Auger dans les niveaux M le phénomène sera d'autant plus important que l'électron éjecté atteint plus facilement un niveau 5 *f*. Ce mécanisme de spectre d'étincelle sera en particulier plus probable si ce niveau est bien déterminé et plus proche du noyau.

TABLEAU II.

Satellites.

Raie.	Pu α.	Pu δ.	λ(*u*X).	$\frac{\nu}{R}$.
$M\alpha_1$	–	–	3 697	246,5
—	f	ff	3 691	246,9
α_i	f	ff	3 687	347,13
α_{ii}	ff	f	3 682	247,5
—	p	f	3 678	247,77
α_{iii}	p	pp	3 674	248,05
α_{iv}	N	p	3 669	248,4
$M\beta$	–	–	3 508	259,8
β_i	N	ff	3 501	260,3
—	f	f	3 497	260,55
β_{ii}	p	p	3 493	260,85
β_{iii}	f	p	3 481	261,7

ff, raie très intense; f, intense; p, faible; pp, très faible; N, non observée.

D'après Friedel ([7]) il en est bien ainsi pour le plutonium δ comparé au plutonium α.

Nous donnons enfin les valeurs des longueurs d'onde de quelques discontinuités d'absorption, observées par autoabsorption dans l'anticathode de plutonium (tableau III).

TABLEAU III.

Discontinuités d'absorption.

	uX.	$\frac{\nu}{R}$.	$\frac{\nu}{R}$ calculé.
M_I	2 113	431,3	434
M_{II}	non observé	-	411
M_{III}	2 716	335,7	335
M_{IV}	non observé	–	293
M_V	3 320	274,5	276

(*) Séance du 13 février 1961.

([1]) G. W. BARTON, H. P. ROBINSON et I. PERLMAN, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 208.
([2]) Y. CAUCHOIS, I. MANESCU, F. LE BERQUIER, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1780.
([3]) Y. CAUCHOIS et I. MANESCU, *Comptes rendus*, 242, 1957, p. 1433.
([4]) J. L. BOBIN, J. DESPRES, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
([5]) R. CASTAING, *Thèse*, 1951.
([6]) F. R. HIRSH, Jr, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 914.
([7]) J. FRIEDEL, *Rapport C. E. A.* n° 766.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Déformation sous irradiation de l'uranium à basse température.* Note de MM. **Yves Quéré** et **Jacques Doulat**, présentée par M. Francis Perrin.

La « croissance » de l'uranium est considérablement plus grande aux basses températures qu'à la température ordinaire.

On appelle « croissance » la propriété que présente un matériau anisotrope de changer de forme sous irradiation sans variation notable de son volume ni de ses paramètres cristallins. Il s'agit donc finalement d'un changement de place des atomes sans altération de la structure.

C'est principalement dans le cas de l'uranium que ce phénomène a été observé et étudié. La croissance de l'uranium soumis à un flux de neutrons est en fait dû à l'action des particules de fission dont l'énergie moyenne est 200 MeV. D'après les premiers travaux sur monocristaux dus à Turkalo (1) et à Paine et Kittel (2), l'allongement se fait suivant l'axe [010] aux dépens de l'axe [100] et il est lié au taux de combustion τ (3) par une expression de la forme $\text{Log}(l/l_0) = G\tau$, où l et l_0 sont respectivement les longueurs après et avant irradiation. G s'appelle coefficient de croissance. G est de l'ordre de 400 pour une température d'irradiation d'environ 100° C (2). Pour les faibles irradiations, ce coefficient n'est que le rapport de la déformation au taux de combustion τ :

$$G = \frac{1}{\tau} \frac{\Delta l}{l_0}.$$

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer la croissance, mais ils doivent pouvoir rendre compte de la variation du coefficient G avec la température d'irradiation. Or cette variation est encore très mal connue, surtout aux basses températures.

On a montré récemment à Harwell (4) et à Saclay que la croissance de l'uranium était très accentuée à la température de l'azote liquide et que, pour des échantillons tréfilés, le coefficient de croissance était alors de l'ordre de 10 000.

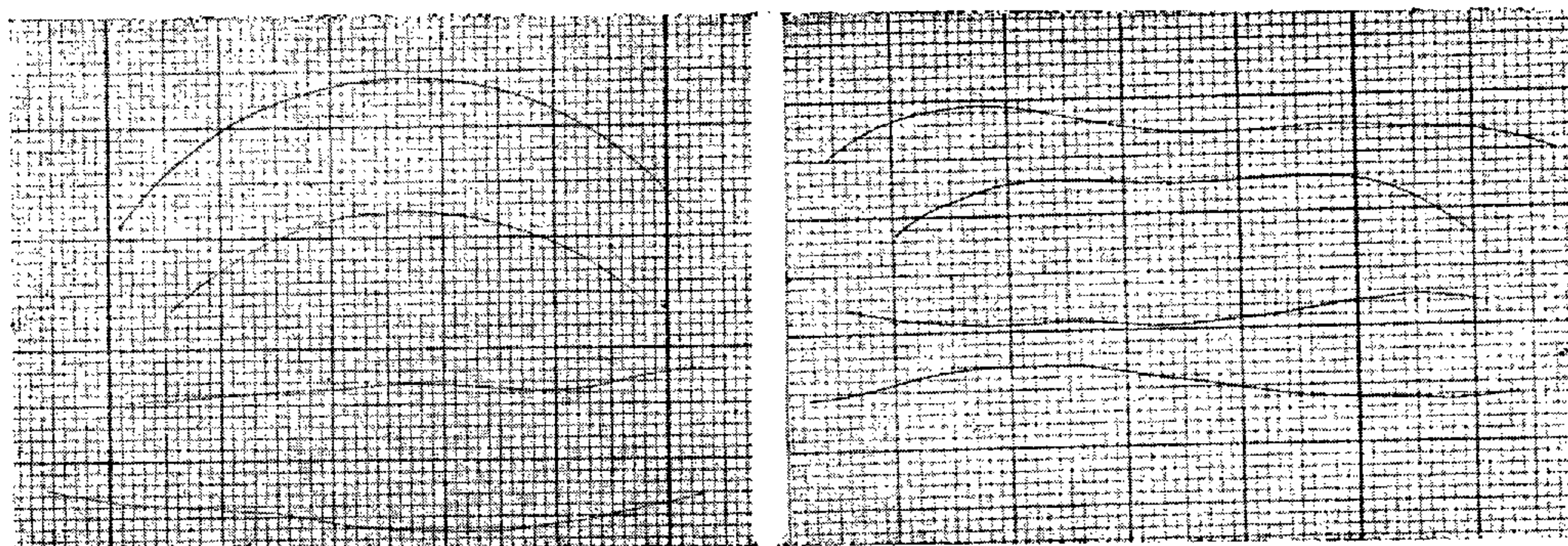
Il était alors important d'étudier la croissance à une température encore plus basse, celle de l'hydrogène liquide. De telles irradiations dans des liquides en ébullition présentent, en outre, l'avantage d'éliminer complètement l'effet du cyclage thermique.

Dispositif d'irradiation. — L'irradiation a été accomplie dans la pile « Mélusine » du C. E. N. de Grenoble, à l'aide d'un dispositif étudié pour les irradiations dans l'azote liquide et décrit ailleurs (5). Ce dispositif a été, pour la circonstance, alimenté sans autre modification avec de l'hydrogène liquide. Les échantillons étaient immergés dans un bain permanent

d'hydrogène liquide d'environ 200 ml soumis au rayonnement. A la puissance maximale de la pile (flux de neutrons rapides : 1.10^{13}neutrons/cm^2.s; de neutrons thermiques : 3.10^{13} neutrons/cm^2.s; flux γ : 10^8 rœntgen/h) la consommation s'est établie à 18 l/h environ. La durée totale de l'irradiation a été de 6,5 h.

Échantillons. — Ce sont des fils d'uranium naturel (diamètre : 0,1 mm), tréfilés à froid, les uns bruts de tréfilage, les autres recristallisés par un recuit de 3 h en phase α (600° C). Les diagrammes de fil tournant montrent qu'ils ont une texture accentuée [plans (010) perpendiculaires à l'axe du fil]. Cette texture est plus marquée dans le second cas (texture de recristallisation) que dans le premier.

La micrographie montre que, pour les fils recuits, le grain est petit et régulier (environ 20 μ).



1 *a*. 1 *b*.

1 *a*. Fils d'uranium avant irradiation.
1 *b*. Les mêmes fils après irradiation à 20° K ($\tau = 3{,}0.10^{-6}$).
Les deux fils supérieurs sont bruts de tréfilage.
Les deux fils inférieurs sont recuits en phase α.

Résultats. — La figure présente les photographies avant et après irradiation de ces fils. Les mesures de longueur ont été faites sur ces photographies en prenant le quadrillage comme étalon. Elles donnent

$$\frac{\Delta l}{l_0} = (6{,}80 \pm 0{,}10).10^{-2} \quad \text{pour l'uranium écroui}$$

et

$$(4{,}72 \pm 0{,}08).10^{-2} \quad \text{pour l'uranium recuit.}$$

Le flux intégré de neutrons a été évalué par la mesure de l'activité de fils de cobalt irradiés en même temps que l'uranium. On calcule ensuite le taux d'irradiation de l'uranium d'après ce flux intégré. (Cette méthode risque de n'être pas très précise pour les réacteurs où le flux de neutrons rapides est élevé, mais elle a l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre). On trouve ainsi $\tau = (3{,}0 \pm 0{,}2).10^{-6}$.

Les valeurs correspondantes du coefficient G sont reportées dans le tableau suivant :

	Température d'irradiation	77°K.	20°K.
G.	Uranium écroui	11 400 ± 1 000	22 600 ± 2 000
	Uranium recuit à 600°C	3 700 ± 400	15 700 ± 1 500

On voit que la croissance à 20° K est significativement plus accentuée qu'à 77° K et, *a fortiori*, qu'à température ordinaire. Ces résultats sont en contradiction avec ce qui était précédemment admis ([6]).

Notons que le rôle des dislocations semble diminuer quand la température décroît.

([1]) A. M. Turkalo, *K. A. P. L.*, 1044, 1954.

([2]) S. H. Paine et J. H. Kittel, *A. N. L.*, 5676, 1958.

([3]) τ, nombre d'atomes fendus par nombre total d'atomes.

([4]) R. S. Barnes, Communication privée.

([5]) L. Bochirol, J. Doulat et L. Weil, *Proc. of the* 1960 *Cryog. Ingen. Conf. Boulder* (*Progress in cryog. Eng.*, 6, à paraître).

([6]) A. H. Turkalo, *K. A. P. L.*, 1954 cité par A. N. Holden, *Physical Metallurgy of Uranium*, p. 178.

C. E. N., Saclay, C. E. N., Grenoble.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la différence entre les énergies de séparation d'un neutron des noyaux pair-impair et des noyaux pair-pair.* Note (*) de MM. **Christian Ythier** et **Ruurd Van Lieshout**, transmise par M. Louis Néel.

Il existe une différence systématique entre les énergies de séparation d'un nucléon des noyaux à nombre de masse impair et des noyaux pair-pair voisins, qu'on interprète comme résultant de la tendance des nucléons à la formation de paires. On peut se demander s'il existe une relation entre la variation de certaines propriétés du noyau et celle de ces différences : c'est ce que nous voudrions examiner dans le cas de la différence entre les énergies de séparation d'un neutron des noyaux pair-impair et des noyaux pair-pair, souvent appelée énergie de formation de paire entre les deux derniers neutrons des noyaux pair-pair. Les énergies de séparation $S_n(Z, N)$ et $S_n(Z, N-1)$ peuvent être fournies directement par le bilan d'énergie de réactions nucléaires et par la mesure de différences de masse, ou calculées à partir de tables de masses atomiques (1) : comme les différences de masse mesurées et les bilans d'énergie de désintégration ou de réaction nucléaire sont souvent plus précis que les masses atomiques correspondantes, nous avons utilisé dans la mesure du possible pour le calcul de l'erreur probable non pas l'erreur attachée à ces masses elles-mêmes, mais celle attachée aux données expérimentales originales.

L'examen de la variation en fonction de N de

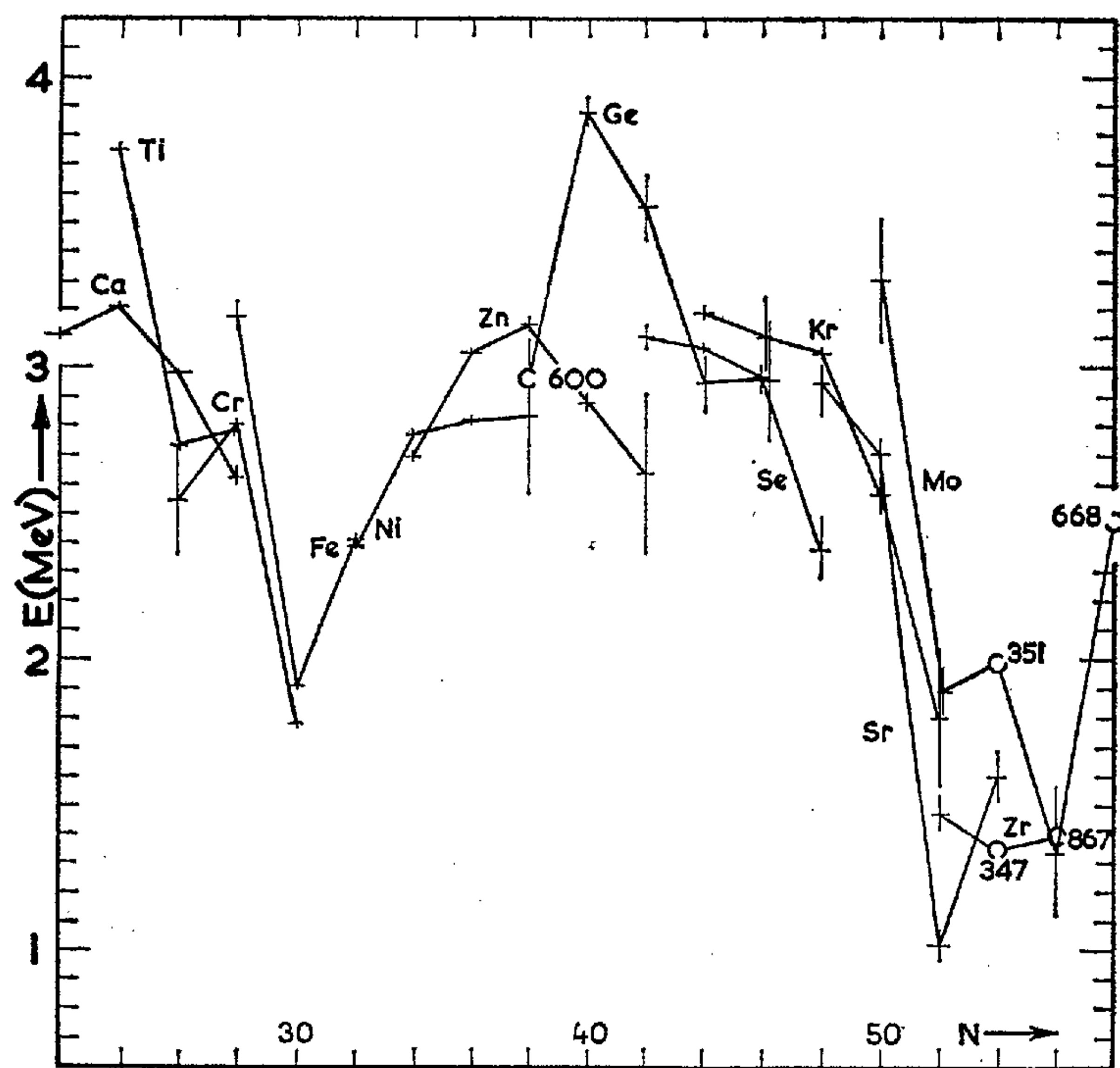
$$E_{nn} = S_n(Z, N) - S_n(Z, N-1)$$

suggère les remarques suivantes :

1° *La variation de* E_{nn} *présente un maximum remarquable pour* $N = 40$ *et* $Z = 32$ (Ge); pour $Z = 30$ il n'y a pas de maximum à $N = 40$, le maximum à $N = 38$ est peu marqué (*fig.*). Or des maximums très prononcés ont été observés ailleurs : dans la région $80 < N < 130$, aussi bien la variation de E_{nn}(2), (3) que celle de E_{pp}, énergie dite de formation de paire de protons (4) présentent un tel maximum pour $N = 90$ et $N = 116$; ces nombres correspondraient aux limites de la région des noyaux déformés, c'est-à-dire à la transition entre deux structures différentes. L'augmentation de l'interaction entre les deux derniers neutrons pourrait donc indiquer l'*introduction d'une déformation* — en relation d'ailleurs, pour $N = 40$, avec la valeur de Z. *Le noyau* ^{72}Ge *a, d'autre part, la propriété remarquable d'avoir un premier niveau excité de caractère* 0^+; un niveau 0^+ assez bas est présent dans ^{70}Ge, mais n'a pas été observé jusqu'ici dans ^{74}Ge. La possibilité d'une déformation importante de l'état fondamental du noyau ^{75}As, qui ne diffère de ^{74}Ge que par un proton en plus, a été envisagée par

plusieurs auteurs ([5]), ([6]). La valeur élevée de E_{nn} dans le cas du noyau ^{46}Ti est peut-être aussi en relation avec des propriétés rappelant celles des noyaux déformés, observées pour $A \sim 46$ ([7]).

2° *La variation de* E_{nn} *présente un minimum inattendu pour* $N = 56$ *dans le cas du molybdène* ($Z = 42$). Or la particularité la plus saillante dans la variation de l'énergie d'excitation du premier niveau 2^+ des noyaux pair-pair dans la région $50 < N < 82$ est justement un maximum pour $N = 56$ qui n'a été observé que pour le molybdène.



Variation de E_{nn} en fonction du nombre total de neutrons présents dans les noyaux dans la région $22 < N < 58$. L'erreur probable est indiquée par sa valeur en kilo-électrons-volts ou par un trait vertical.

3° *Un minimum se manifeste en outre pour* $N = 30$ (Fe) *et* $N = 52$ (Sr, *peut-être* Kr). Bhanot et ses collaborateurs ([4]) ont signalé un minimum aigu pour $N = 126$ (Pb, peut-être Po). Ces minimums sont clairement en relation avec la fermeture de couches de neutrons à $N = 28$, 50, 82 et 126. Mais, tandis que c'est bien pour $N = 126$ que se présente un minimum, le minimum est étalé sur les valeurs 82 et 84 pour les isotopes du baryum, et c'est plutôt à $N = 52$ et $N = 30$ qu'il se manifeste pour les noyaux légers. Un tel minimum est probablement en relation avec une anomalie de l'une ou l'autre des énergies de séparation servant au calcul. Pour $N = 126$, Bhanot et ses collaborateurs ont mis en évidence la valeur anormalement élevée de $S_n(Z, N-1)$. Pour $N = 30$ et $N = 52$, il est difficile de préciser quelle est l'énergie de séparation dont la valeur est anormale.

4° Une structure fine semble se manifester, dans la région $22 < N < 52$, par la présence de discontinuités secondaires pour $N = 24$ (Ca), 26 (Ti), 28 (Cr), 30 (Fe), pour $N = 38$ (Zn), 40 (Ge) et pour $N = 44$ (Ge), 46 (Se), 48 (Kr) et 50 (Sr). A l'exception de ces discontinuités, la variation de E_{nn} paraît approximativement linéaire dans quelques intervalles dont la largeur est le plus souvent $\Delta N = 4$, notamment de $N = 24$ à $N = 28$ (Ca), de $N = 42$ à $N = 46$ (Se) et de $N = 48$ à $N = 52$ (Kr), et peut-être de $N = 40$ à $N = 44$ (Ge) et de $N = 44$ à $N = 48$ (Kr). Les limites des intervalles de linéarité semblent se déplacer de $\delta N = 2$ lorsque Z varie de $\delta Z = 2$, sauf peut-être dans le cas du nickel ($Z = 28$). L'étude de la variation de E_{nn} pour les noyaux légers ($N < 20$) est difficile, car on en connaît trop peu de même Z et de N différent. L'examen de la région $50 < N < 82$ suggère l'existence d'intervalles de linéarité, par exemple dans le cas du tellure ($N = 74$ à $N = 78$), et de discontinuités marquées ($N = 78$ pour le xénon); mais dans cette région la très grande imprécision des données ne permet encore aucune conclusion.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) F. Everling, L. A. König, J. H. E. Mattauch et A. H. Wapstra, *Nuclear Physics*, 18, n° 4, 1960, p. 529; *Nuclear Data Tables*, 1960 : *Consistent Set of Energies liberated in Nuclear Reactions*, Part I, *Targets in the Mass-Region* $1 \leq A \leq 70$, National Research Council, National Academy of Sciences, Washington 25, D. C. (à paraître); ces tables nous ont été communiquées avant publication par M. Wapstra.

(2) W. H. Johnson et A. O. Nier, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1014; W. H. Johnson et V. B. Bhanot, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1669.

(3) V. A. Kravtsov, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 36 (9), 1958, p. 871.

(4) V. B. Bhanot, W. H. Johnson Jr. et A. O. Nier, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 235.

(5) G. Manning et J. D. Rogers, *Nuclear Physics*, 15, 1960, p. 166.

(6) H. J. Van den Bold, *Comptes rendus du Congrès international de Physique nucléaire*, Dunod, Paris, 1959, p. 907.

(7) R. K. Sheline, *Nuclear Physics*, 2, 1956-1957, p. 382.

SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — *Variations des spectres de masse avec la température entre* — 195 *et* 200° C. Note de M. **Albert Cassuto**, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations des spectres de masse, avec la température de la chambre d'ionisation, ont été étudiées par différents auteurs [1] à [8]. L'impact d'électrons d'énergie 50 à 100 eV, sur des molécules M, donne naissance non seulement à des ions « parents » M^+, de même masse que les molécules M, mais à tout un spectre de fragments ionisés m^+ et de fragments neutres complémentaires. L' « *intensité ionique totale* » J(M) est la somme des intensités des ions obtenus à partir de la molécule M, $\Sigma j(m^+, M)$. La « *probabilité de formation* » d'un ion de masse m est

$$P(m^+, M) = \frac{j(m^+, M)}{J(M)} = \frac{j(m^+, M)}{\Sigma j(m^+, M)}.$$

Pour étudier les variations des spectres de masse avec divers paramètres, il est avantageux d'introduire simultanément un gaz rare de référence dans la chambre d'ionisation et d'exprimer les intensités des ions m^+ par rapport à celle de l'ion parent du gaz rare. On définira notamment, le gaz rare étant l'argon, « *l'intensité totale relative* » $I(M) = J(M)/j(A^+)$ et « *l'intensité relative* » d'un ion m^+, $i(m^+, M) = j(m^+, M)/j(A^+)$.

Les variations des spectres de masse avec la température de la chambre d'ionisation peuvent être expliquées par trois facteurs :

1° les variations de concentration dans la chambre d'ionisation;

2° les variations des « probabilités de formation » des ions dans la chambre d'ionisation;

3° les variations de « discrimination » [9], [10] des organes d'accélération, de séparation et de collection des ions, c'est-à-dire l'ensemble des phénomènes qui entraînent que des ions différents ne soient pas collectés avec la même efficacité.

Il était nécessaire de connaître l'importance de chacun de ces trois facteurs.

Le montage expérimental utilisé a déjà été décrit [7] en 1959. Les améliorations techniques [14] apportées depuis cette date seront décrites en détail ultérieurement.

Les prévisions théoriques qu'on peut élaborer en utilisant la théorie statistique des spectres de masse de Rosenstock et coll. [11] sont les suivantes :

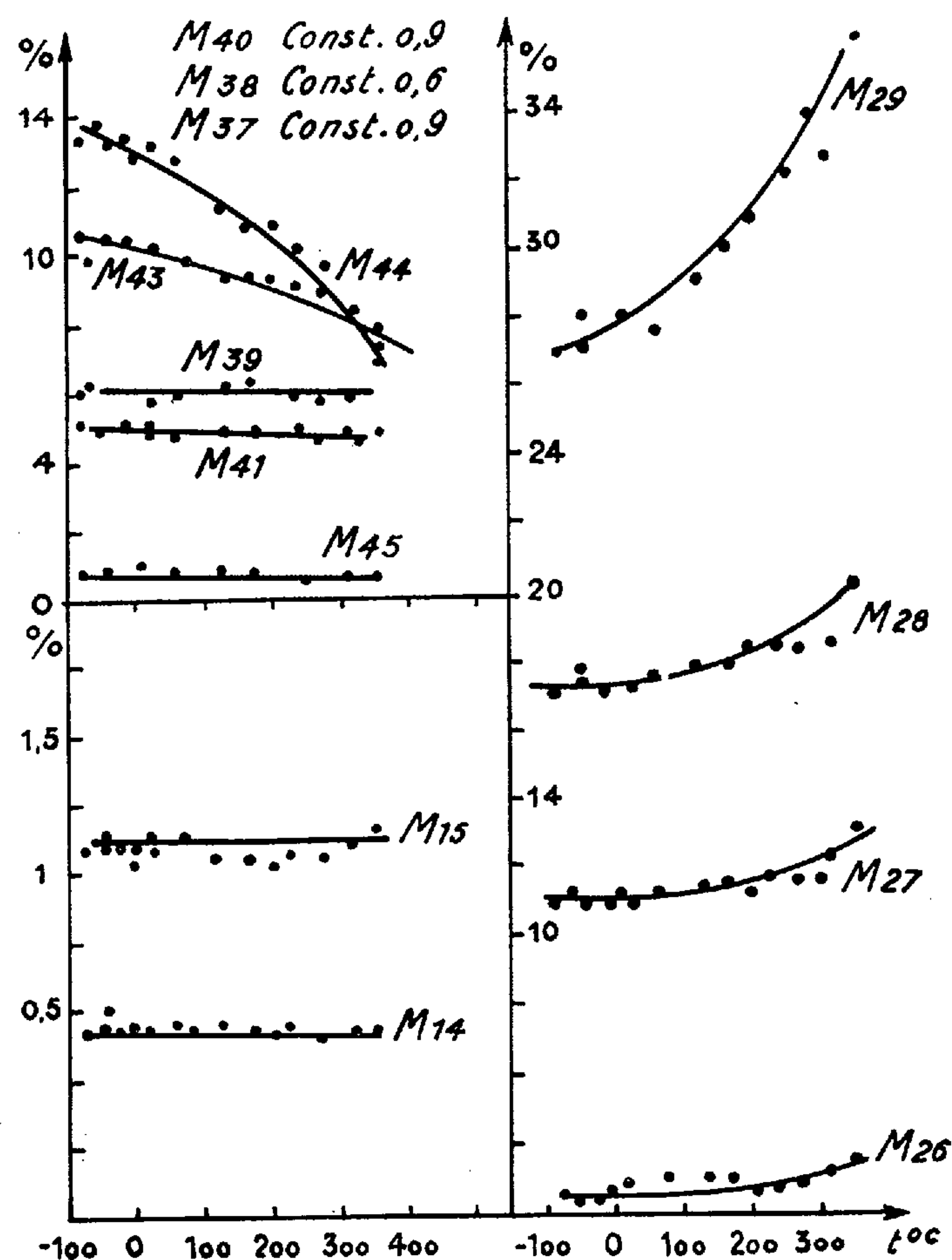
1° Les spectres de masse de substances comme CO_2, N_2, O_2 dont les fréquences de vibration moléculaires sont élevées, ou comme A, Ne, qui ne possèdent que des fréquences de vibration électroniques, ne doivent pas varier avec la température.

2° Les spectres de substances plus complexes varient avec la température mais doivent tendre vers un spectre limite lorsque la température baisse.

3° *L'intensité relative* et la *probabilité de formation* de l'ion-parent d'une molécule complexe, ne peuvent que décroître, lorsque la température augmente, la loi de variation étant dans le domaine de température étudié :

$$\frac{P(M^+, M, T)}{P(M^+, M, T_0)} = \frac{i(M^+, M, T)}{i(M^+, M, T_0)} = \exp\{-A[\overline{E}(T) - \overline{E}(T_0)]\},$$

où A est une constante dépendant de la molécule et de l'énergie d'ionisation et $\overline{E}(T)$ est l'énergie d'excitation vibrationnelle de la liaison la plus faible de la molécule.

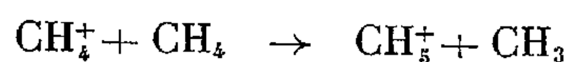


Variations des « probabilités de formation » des ions du spectre du propane, avec la température.

4° Les « intensités relatives » et les « probabilités de formation » des ions fragmentaires provenant de molécules complexes peuvent croître ou décroître, suivant le fragment et le domaine de température, mais l'« *intensité totale relative* » reste *indépendante* de la température.

Toutes ces prévisions ont été vérifiées expérimentalement en étudiant les variations du spectre de masse de l'argon, du néon, du gaz carbonique, de l'azote, de l'oxygène, du méthane, de l'éthane, du propane et du *n*-pentane. La figure montre comme cas particulier les résultats expérimentaux obtenus sur le propane.

Avec la même technique expérimentale l'énergie d'activation de la réaction molécule-ion



$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$$

a été mesurée entre 100 et 400° K. Elle est nulle à ∓ 0,2 kcal près, ce qui vérifie les résultats de Schissler (13) à plus haute température.

(1) R. E. Fox, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 208.
(2) C. E. Berry, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 1164.
(3) D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 101.
(4) R. M. Reese, V. M. Dibeler et F. L. Mohler, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 46, 1951, p. 79.
(5) O. Osberghaus et R. Taubert, *Z. Phys. Chem.*, 4, Bd. 5-6, 1955, p. 264.
(6) H. Ehrhardt et O. Osberghaus, *Z. für Nat.*, Bd. 13 *a*, Heft 1, 1958, p. 16.
(7) P. Le Goff et L. P. Blanchard, *Advances in Mass Spectrometry*, 570, Pergamon Press, Londres, 1959.
(8) H. Ehrhardt, *Thèse*, Bonn, 1960.
(9) N. D. Coggeshall, *J. Chem. Phys.*, 12, 1944, p. 19.
(10) R. Vauthier, *Thèse*, Masson, Paris, 1955.
(11) H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahraftig et H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 38, 1952, p. 667.
(12) J. L. Franklin, F. H. Field et F. W. Lampe, *Advances in Mass Spectrometry*, 309, Pergamon Press, Londres, 1959.
(13) D. P. Stevenson et O. Schissler, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 926.
(14) Communication privée du Docteur Ehrhardt, Université de Fribourg.

(Laboratoire de Spectrométrie de Masse, Faculté des Sciences, Nancy.)

LAMES MINCES. — *Préparation de couches minces de gallium par évaporation thermique sous vide.* Note (*) de M. **Santo Martinuzzi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Introduction. — Utilisant une technique mise au point par M. Perrot ([1]), ([2]), ([3]), nous avons voulu poursuivre l'étude, déjà entreprise ([4]), ([5]), de certaines propriétés optiques et électriques des couches minces de gallium, dans un intervalle d'épaisseur massique plus important.

Nous nous sommes alors aperçu des difficultées présentées par l'obtention, avec ce métal, de couches minces d'épaisseur supérieure à 30 mμ, et nous décrivons ici la méthode qui nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants.

Observations expérimentales. — Le gallium utilisé, préparé selon le procédé de P. de la Bretèque, possède un très haut degré de pureté. Son point de fusion est de 302,75° K, son point d'ébullition sous la pression atmosphérique est de 2 256° K ce qui représente l'un des plus longs intervalles de température pour la phase liquide. Mais sous une pression de 10^{-5} mm Hg, ce point d'ébullition n'est plus que de 1044° K ([6]).

Les couches minces sont obtenues par évaporation thermique dans l'enceinte vidée d'un groupe évaporateur permettant d'atteindre et de maintenir une pression de 10^{-6} mm Hg.

Au cours de toutes les évaporations, on a observé que pour des épaisseurs inférieures à 25 mμ, le gallium condensé avait un très bel éclat métallique, puis, cet éclat se ternissait graduellement jusqu'au moment où la surface du dépôt condensé se recouvrait d'une couche pulvérulente grisâtre (pour une épaisseur de 50 mμ environ).

Ce comportement pouvait être imputé à une oxydation par l'atmosphère résiduelle de l'enceinte, ou plus vraisemblablement à une attaque du creuset, par le gallium qui, à haute température, est très corrosif ([7]), ([8]).

Mais des évaporations sous atmosphère résiduelle neutre (argon) et l'emploi de creusets résistants très bien au gallium (quartz-graphite), n'ont apporté aucune amélioration.

De même, des recuits à différentes températures, des évaporations successives et des variations très importantes de la vitesse d'évaporation sont restées sans effet.

L'examen au diffractographe électronique de lames minces de plus de 30 mμ d'épaisseur ne montre que quelques rares anneaux très flous. Mais les lames d'épaisseur inférieure à 25 mμ donnent des résultats à peine meilleurs (*fig.* 1 *a*). Le microscope photométallographique révèle dans les deux cas une structure identique ressemblant à celle d'un dépôt de gouttellettes (*fig.* 2).

Ces observations concorderaient avec le fait que le gallium présente d'une façon très accentuée le phénomène de surfusion ([9]), ([10]) : Il peut rester liquide jusqu'à 233° K. Comme pendant l'évaporation, le support s'échauffe bien au-dessus de la température de fusion du gallium, le dépôt condensé se trouve à l'état liquide et peut s'y maintenir.

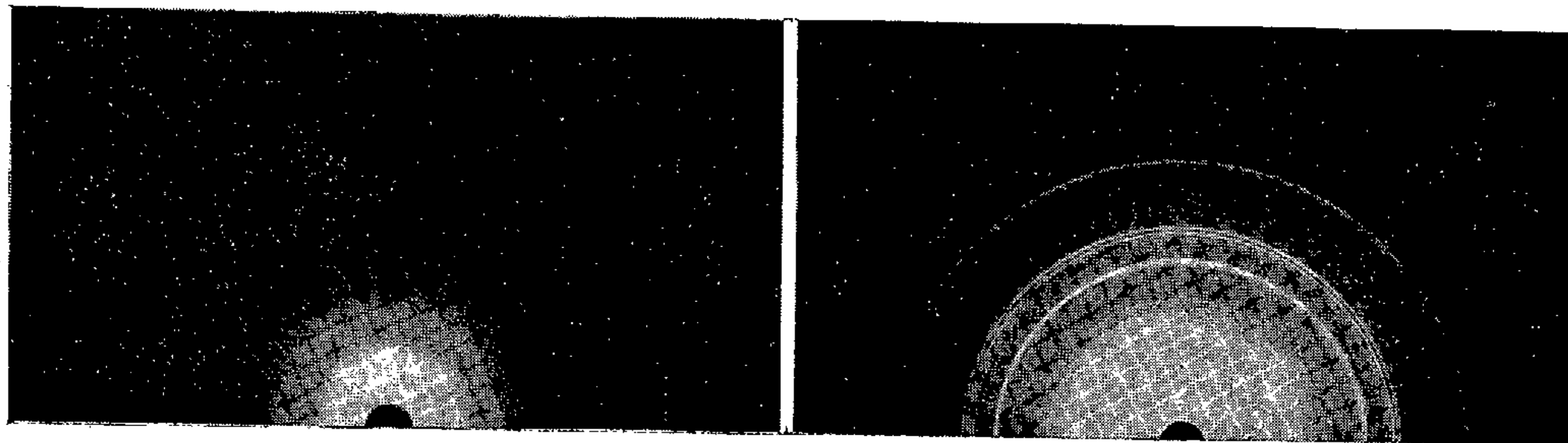


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

Clichés de diffraction électronique de couches minces de gallium obtenues sur un support non refroidi (1 *a*) et sur un support porté à basse température (1 *b*) [épaisseur : 24 mμ (*a*) et 28 mμ (*b*)].

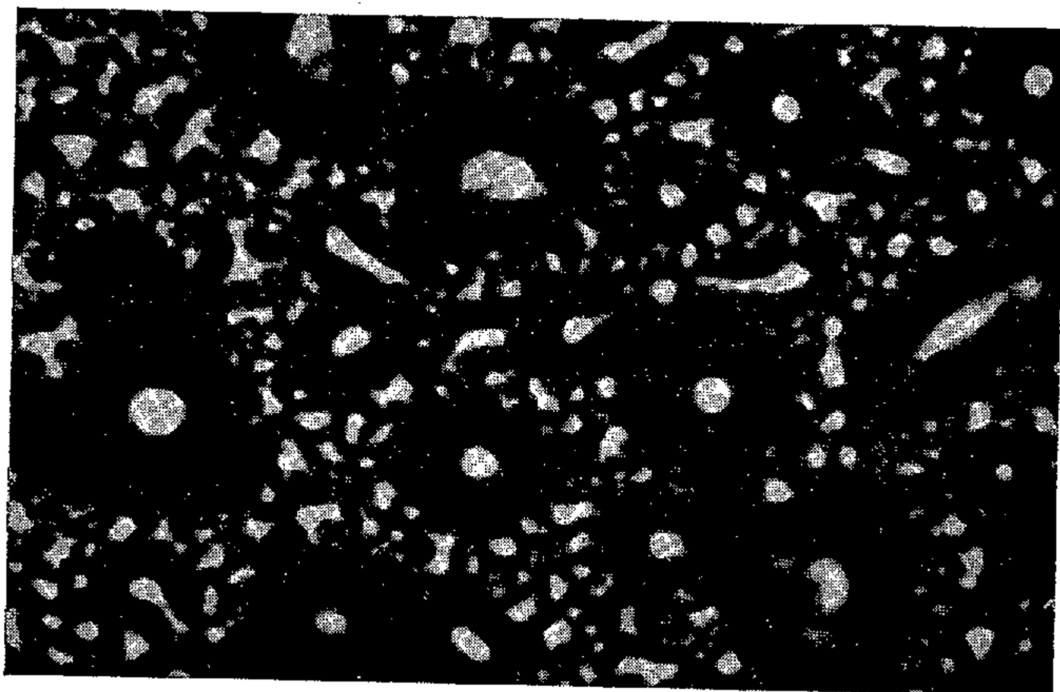


Fig. 2. — Aspect au microscope photométallographique d'une couche mince de 24 mμ d'épaisseur (G $\times$ 80), obtenue sur un support non refroidi.

Le ternissement des lames minces de gallium pourrait bien être relié à cet état liquide et à la valeur très élevée de la tension superficielle que présente alors ce métal ([11]).

Pour vérifier cette hypothèse, il suffit de refroidir énergiquement le support sur lequel s'effectue la condensation.

Dispositif de refroidissement. — Une entrée métallique creuse, d'un seul tenant, pouvant contenir de l'azote liquide pénètre à l'intérieur de l'enceinte vidée. Sa géométrie est telle qu'elle évite le refroidissement du joint d'étanchéité et de la platine supérieure.

Une plaque de cuivre en contact avec l'entrée, porte le support où

s'effectue la condensation et divers accessoires de mesure. La température du support peut atteindre 100° K et se maintenir à cette valeur.

Les évaporations ont alors pu se poursuivre jusqu'à de très fortes épaisseurs sans altération de l'aspect superficiel des couches déposées, tandis que des lames témoins, non refroidies, présentaient le ternissement habituel. Les clichés de diffraction se composent alors d'anneaux nombreux et très nets (*fig.* 1 *b*), et, au microscope photométallographique, on discerne des assemblages désordonnés qui indiqueraient un début de cristallisation du dépôt.

Grâce à cette méthode de préparation, nous avons entrepris des mesures électriques et optiques sur ces couches de gallium. Les résultats en seront prochainement publiés.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) M. Perrot, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1269; *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 384.
(2) M. Perrot et S. Arcaix, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1139.
(3) M. Perrot et J. P. David, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 194.
(4) J. Tortosa, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2031.
(5) J. Tortosa, *J. Phys. Rad.*, 18, n° 4, 1957, p. 281.
(6) G. Ranc, *Rapport C. E. A.*, n° 1117, 1959.
(7) L. R. Kelman, W. D. Wilkinson et F. L. Yagge, *Résistance des matériaux à l'attaque par les métaux liquides*, Argonne National Laboratories, Metallurgy Division, Chicago, July 1960.
(8) S. K. Haynes, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 832.
(9) D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 817.
(10) D. Turnbull, *J. Metals*, 188, 1950, p. 1144.
(11) G. L. Nack, J. K. Davies et F. E. Bartell, *J. Phil. Chem.*, 45, 1941, p. 846.

(*Laboratoire de Physique P. C. B., Faculté des Sciences, Alger.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Méthode de mesure simultanée des coefficients d'autodiffusion ou d'hétérodiffusion en volume et aux joints de grains.* Note (*)
de MM. **Pierre Guiraldenq**, **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la plupart des études précédentes sur l'autodiffusion, il était nécessaire de se cantonner dans des domaines de températures où seul l'un des phénomènes, diffusion en volume ou diffusion aux joints de grains, était prépondérant par rapport à l'autre. La méthode que nous proposons, permet au contraire, même dans le cas des températures intermédiaires où les deux phénomènes ont une importance comparable [cas du fer γ entre 910 et 1 020° C ([1])] de séparer nettement sur un même échantillon la zone de pénétration où la diffusion en volume est seule en cause et celle où la diffusion intergranulaire devient prépondérante.

Cette technique est basée sur la méthode de Gruzin ([2]) : sur un échantillon recouvert d'un dépôt radioactif et ayant subi un recuit de diffusion à la température T pendant le temps t, on réalise des abrasions perpendiculaires à l'axe de diffusion, en faisant apparaître ainsi des surfaces successives situées à la distance x_n de l'interface métal de base-dépôt. On mesure au compteur Geiger-Müller l'activité globale restante I_n à la profondeur x_n.

On démontre alors, que si l'absorption du rayonnement utilisé varie suivant une loi exponentielle, *et seulement dans ce cas*, on a dans le cas de l'autodiffusion en volume :

$$\log\left[\mu I_n = \frac{\delta I_n}{\delta x_n}\right] = A - \frac{x_n^2}{4 D_{vt}} \qquad (\mu, \text{ coefficient d'absorption}).$$

Dans le cas de l'autodiffusion intergranulaire :

$$\log\left[\mu I_n - \frac{\delta I_n}{\delta x_n}\right] = B - \alpha x_n, \qquad \alpha = \frac{2^{\frac{1}{2}}}{(\pi D_{vt})^{\frac{1}{4}}}\left(\frac{D_v}{D_j \delta}\right)^{\frac{1}{2}},$$

δ étant la largeur statistique moyenne des joints de grains, Seibel ([3]) a récemment généralisé la formule de Gruzin et montré que :

$$\mu I_n - \frac{\delta I_n}{\delta x_n} = K c(x_n),$$

C (x_n) étant le concentration d'atomes radioactifs à la profondeur x_n.

En effet la courbe expérimentale $I_n = f(x_n)$ est sensiblement linéaire sur une plus ou moins grande longueur jusqu'à une profondeur de pénétration x_v. Si l'on construit la courbe de $\log[\mu I_n - \delta I_n/\delta x_n]$ en fonction de x_n^2, celle-ci est également linéaire jusqu'à $x_n = x_v$. Ceci est typique d'une diffusion en volume ([2]). La première partie linéaire de la

courbe $I_n = f(x_n)$ représente donc la zone de pénétration en volume. Au-delà de x_V, la partie incurvée de cette courbe correspond à l'apparition de la diffusion intergranulaire.

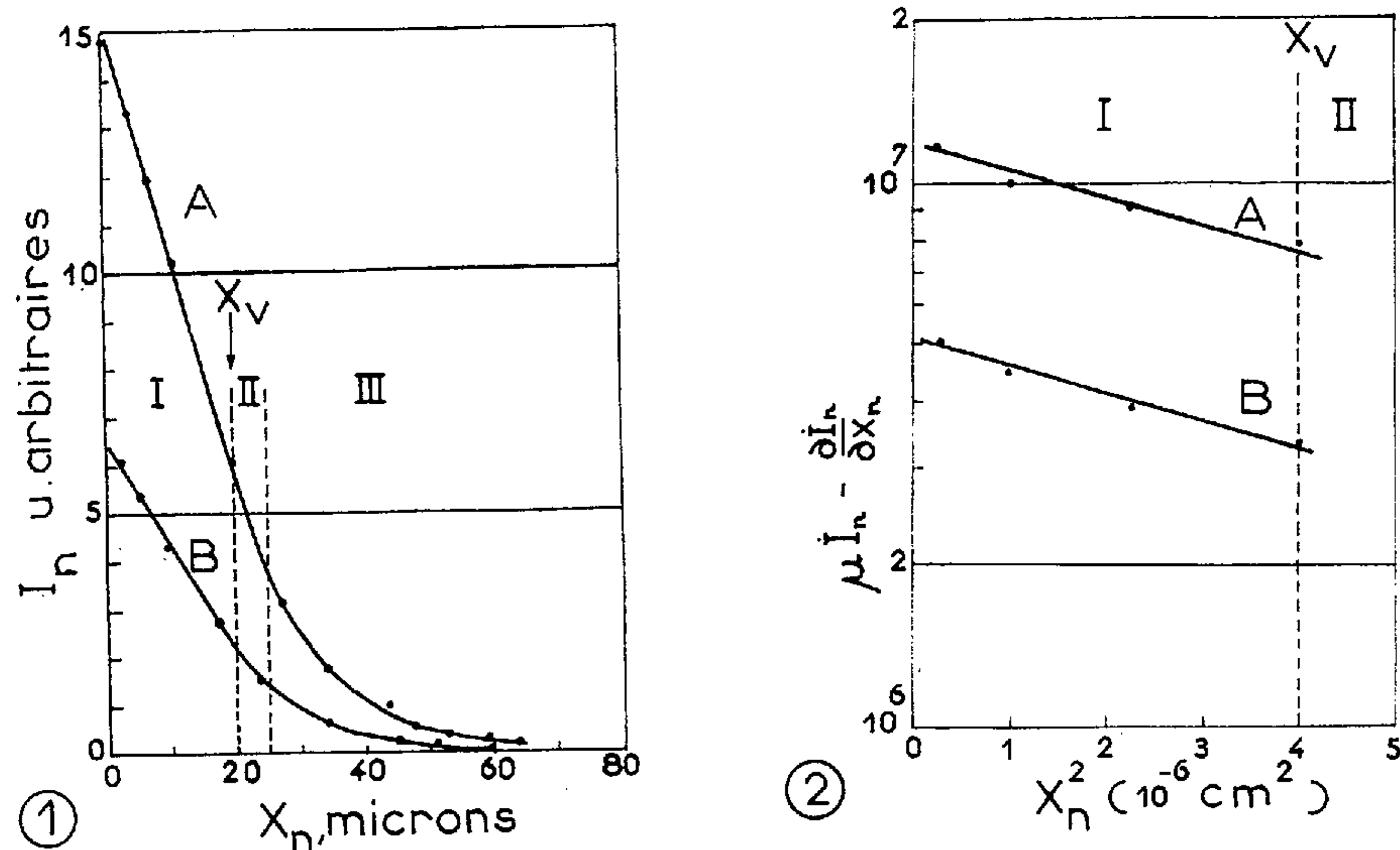


Fig. 1. — Diffusion de ${}^{59}Fe$ dans Ni polycristallin [courbes de $I_n = f(x_n)$ pour deux échantillons A et B recuits 9 jours à 929° C avec une activité initiale très différente : x_V est identique.

Fig. 2. — Variation de $[\mu I_n - (\partial I_n/\partial x_n)]$ en fonction de x_n^2 ($x_n < x_V$) pour les mêmes échantillons A et B.



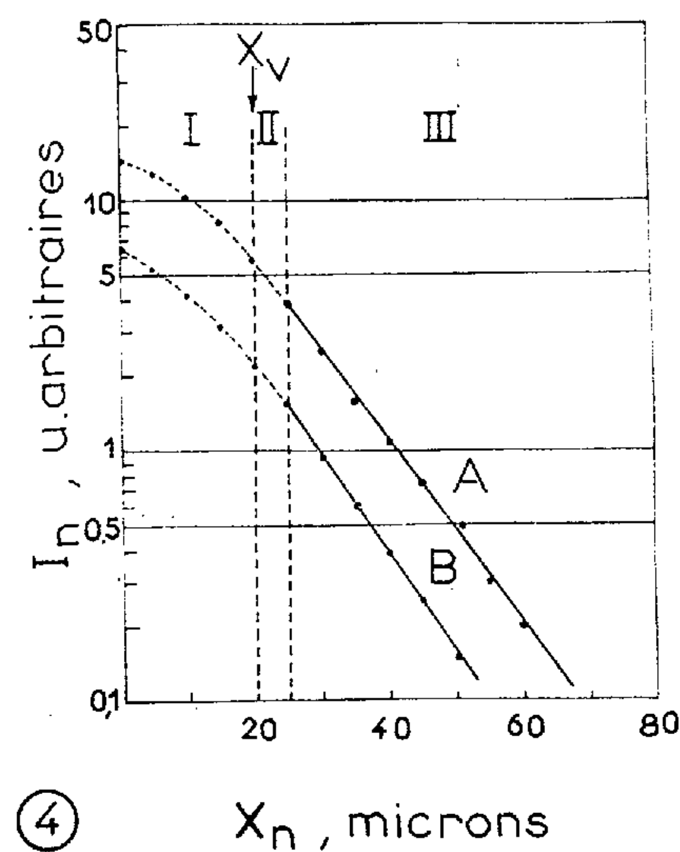


Fig. 3.

Fig. 3. — Autoradiographie effectuée à $x_n = 130\ \mu$ un peu au-delà de $x_V (90\ \mu)$ dans le cas de l'autodiffusion intergranulaire dans le fer γ : après recuit de 3 jours à 1 259° C.

Fig. 4. — Variation de log I_n en fonction de x_n pour les échantillons A et B.

L'autoradiographie permet de confirmer ceci. L'autoradiographie réalisée aux profondeurs inférieures à x_V montre un noircissement homogène. Un peu au-delà de x_V, les joints de grains commencent à apparaître en plus sombre sur un fond uniformément gris. C'est seulement aux plus fortes valeurs de x_n que l'autoradiographie montre un réseau de joints de grains sur un fond blanc : à grande profondeur, seule subsiste l'autodiffusion intergranulaire. Nous avons pu ainsi mettre en évidence la diffusion intergranulaire même aux températures où elle était considérée jusqu'ici comme inexistante (*fig.* 3).

De même, on peut confirmer la valeur de x_V séparant les zones de diffusion en volume et aux joints. En effet dans le cas particulier où la loi d'absorption du rayonnement β est exponentielle et le coefficient μ suffisamment élevé, la formule de Gruzin montre que la courbe log I_n en fonction de x_n doit être linéaire pour la diffusion intergranulaire. Ceci revient à dire que l'activité globale restante I_n est peu différente de l'activité spécifique A_n à la profondeur $x_n (A_n = K e^{-\alpha x_n})$.

L'isotope ^{59}Fe remplit ces conditions comme le montre la figure 4 correspondant au même échantillon de la figure 1. On retrouve les trois régions : I de diffusion en volume prépondérante, II de diffusion simultanée en volume et aux joints et III de diffusion intergranulaire prépondérante.

La reproductibilité des résultats est telle que la précision de mesure des coefficients de diffusion en volume est de l'ordre de 2 à 5 % et de diffusion aux joints de l'ordre de 10%, en raison d'autres facteurs perturbateurs que nous préciserons ultérieurement.

En conclusion, la méthode offre les avantages suivants : mesure sur un même échantillon des profondeurs relatives de la diffusion massique et intergranulaire, corrélation entre les techniques de comptage et d'autoradiographie et reproductibilité des résultats, même pour des activités initiales très différentes (*fig.* 1).

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) P. Lacombe, P. Guiraldenq et C. Leymonie, *Proc. 2e Conf. UNESCO : Emploi des radioisotopes dans les Sciences physiques et l'Industrie*, Copenhague, septembre 1960.
(2) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 86, 1952, p. 289.
(3) G. Seibel, Communication privée (citée dans réf. C. Leymonie et P. Lacombe, *Inst. J. Appl. Rad. Isotopes*, 5, 1959, p. 175).
(4) J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 74.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination de la composition du carbure du type* $M_{23}C_6$ *dans divers alliages austénitiques.* Note (*) de MM. **Jean Philibert, Guy Henry, Michel Robert** et **Jean Plateau**, présentée par M. Georges Chaudron.

La microsonde de Castaing permet d'analyser des résidus d'extraction. Application au cas des carbures du type $M_{23}C_6$ dans les aciers austénitiques. Évolution de la composition de ce carbure en fonction du temps de revenu à 750° C. Relation entre sa composition et celle de l'alliage, pour un revenu de 24 h à 750° C.

Nous avons utilisé la microsonde de Castaing pour déterminer la composition chimique des carbures du type $M_{23}C_6$ qui précipitent au cours du revenu dans les aciers austénitiques au nickel et au chrome. Un tableau indiquant la composition et les traitements thermiques des alliages utilisés, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus, sera publié ultérieurement.

Dans tous les cas, les précipités étaient trop fins pour pouvoir être analysés *in situ.* C'est pourquoi, suivant une technique décrite précédemment ([1]), ils ont été extraits par dissolution de la matrice dans le brome et recueillis sur une pellicule de carbone. Sur une partie du résidu ainsi obtenu, nous avons vérifié, au moyen d'un diagramme de Debye-Scherrer qu'il s'agit bien de carbures du type $M_{23}C_6$. Le reste du résidu, recueilli sur une grille porte-objet de microscopie électronique, a été utilisé pour l'analyse à la microsonde de Castaing.

Comme il est difficile de comparer l'émission d'un agrégat de plaquettes de carbure à celle d'un témoin massif, nous avons mesuré seulement les rapports de concentrations [Cr]/[Fe] et [Fe]/[Ni], en comparant les intensités émises par les raies K_α du chrome et du fer d'une part, du fer et du nickel, d'autre part. Nous avons calculé les fractions atomiques de chrome, fer et nickel dans le métal M du carbure. La fidélité de la méthode a été contrôlée en analysant des échantillons préparés indépendamment. En outre, nous avons effectué des examens au microscope électronique dans le but de préciser la forme et la dimension des carbures extraits.

Évolution de la composition des carbures au cours du revenu à 750° C, *dans un acier inoxydable du type* 18-8. — Les essais ont été faits après des durées de revenu variant de 2 mn à 168 h. La teneur en nickel est toujours faible (3 ou 4 %) et elle semble décroître légèrement quand la durée de revenu augmente. Par contre, pour des durées de revenu croissantes, les carbures s'enrichissent en chrome (de 51 à 73 %) et s'appauvrissent en fer (de 45 à 24 %) (*fig.* 1).

La composition des carbures à l'équilibre ne paraît pas varier beaucoup avec la température de revenu, comme le montre l'identité des analyses obtenues pour des échantillons ayant subi un revenu de longue durée à 750 et à 900° C.

Variation, en fonction de la composition de l'alliage, de la composition des carbures précipités au cours d'un revenu de 24 h *à* 750° C. — A cette température, la matrice des alliages étudiés est austénitique. La fraction atomique de nickel dans le métal du carbure varie peu d'un alliage à l'autre, contrairement aux fractions atomiques de fer et de chrome. La figure 2

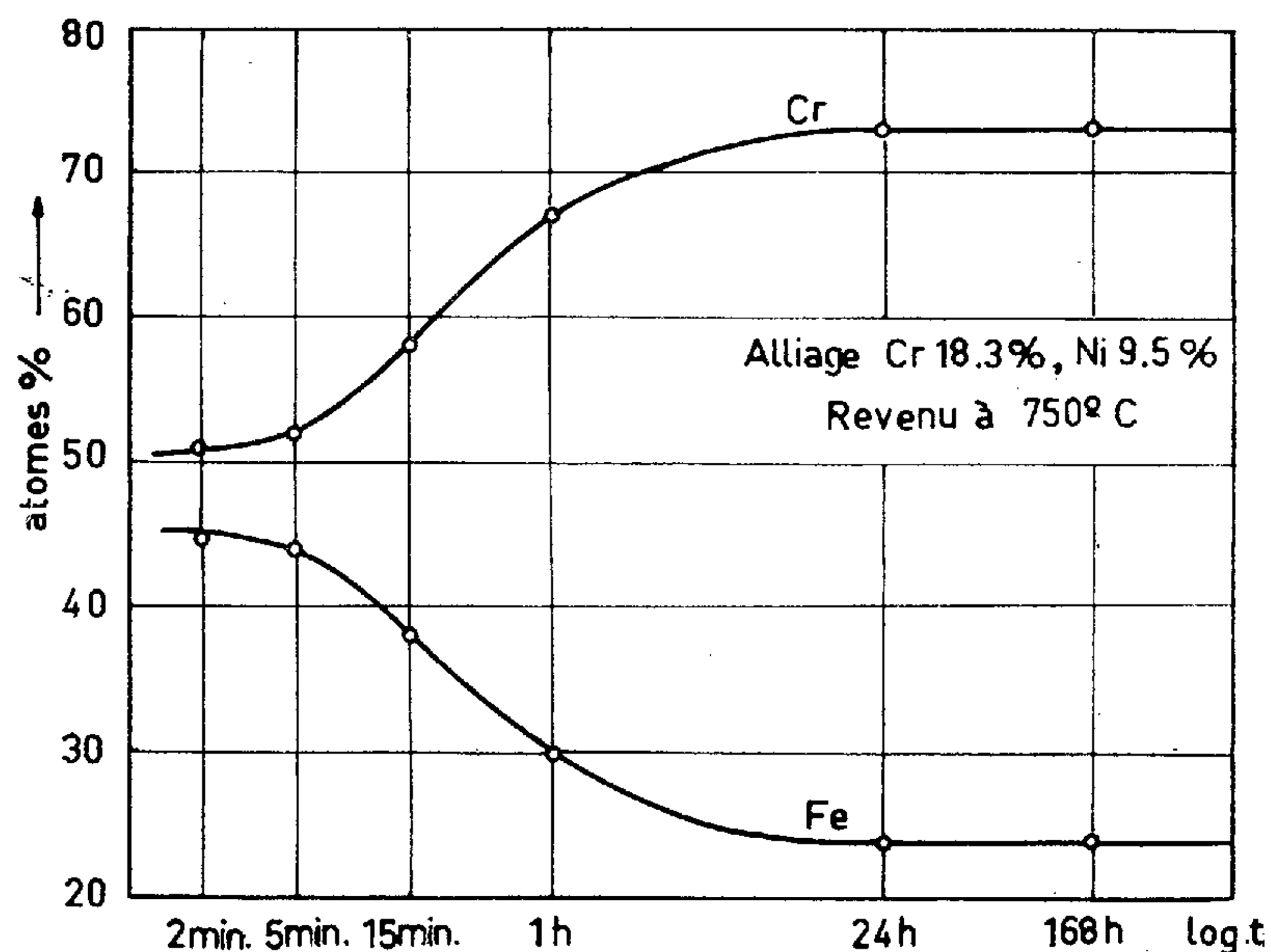


Fig. 1. — Fractions atomiques de chrome et de fer dans le métal M du carbure du type $M_{23}C_6$, en fonction du temps de revenu à 750° C.

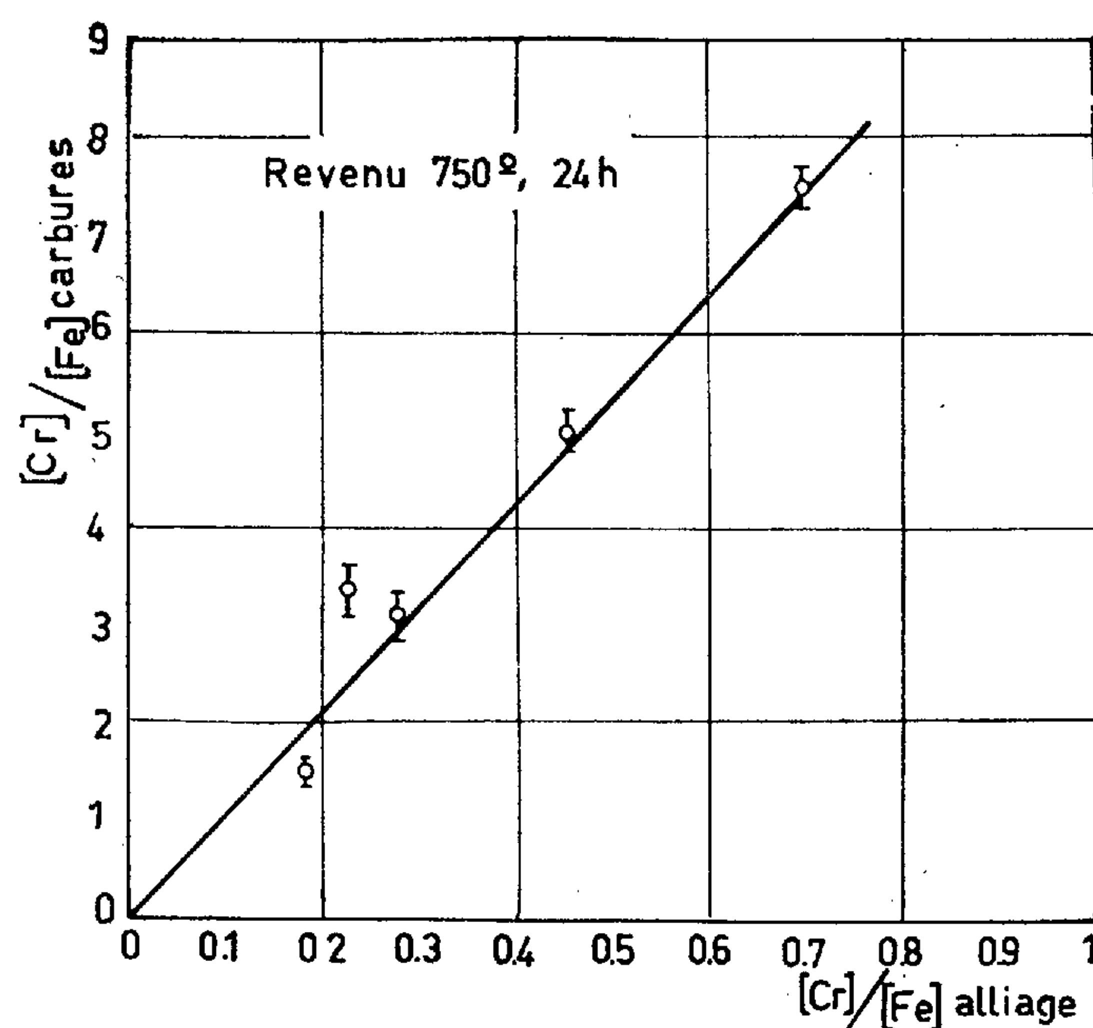


Fig. 2. — Variations du rapport des fractions atomiques de fer et de chrome dans les carbures, en fonction du rapport des concentrations atomiques de ces éléments dans l'alliage de base.

représente les variations du rapport des fractions atomiques de fer et de chrome dans les carbures, en fonction du rapport des concentrations atomiques des mêmes éléments dans l'alliage de base : les points expérimentaux s'alignent assez bien sur une droite passant par l'origine des coordonnées. Cependant le point relatif à l'alliage contenant 11 % de chrome et 35 % de nickel se trouve un peu en dehors de cette droite, l'écart étant imputable à la présence de carbures du type M_7C_3.

Une relation linéaire a été également observée entre les rapports [Fe]/[Ni] relatifs aux carbures et au métal de base, bien que la précision sur la mesure de ce rapport ne soit pas très bonne, en raison de la faible teneur en nickel des carbures.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) G. HENRY, J. PLATEAU et J. PHILIBERT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2753.

(Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un phosphure* Pd_3P *isomorphe de la cémentite.* Note (*) de Mme **Éliane Fruchart-Triquet**, MM. **Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cémentite présente une structure assez complexe due aux distorsions qu'impose au réseau métallique l'insertion d'atomes métalloïdiques relativement gros. Bien que la cémentite admette de nombreuses substitutions ([1]) à ([6]), il existe des limites assez étroites dans lesquelles doit se trouver le rapport des rayons atomiques des deux constituants pour que le type de structure « cémentite » puisse exister. Mn_3C ([7]) était, il y a peu de temps, le seul cas d'isomorphisme connu.

Une étude des cémentites substituées au bore nous a montré l'importance de la substitution du bore au carbone qui atteint 80 % ([8]). Cette solution solide, qui à la limite n'est pas très éloignée du borure « Fe_3B » nous a amené à considérer comme probable l'existence de borures du type cémentite : l'étude de Ni_3B a confirmé cette hypothèse ([9]). Par la suite Rundqvist avec Co_3B ([10]), Aronsson et Nylund avec Pd_3Si ([11]) apportèrent d'autres exemples de semi-métalliques du type cémentite.

Dans les quatre composés du type cémentite, Fe_3C, Ni_3B, Co_3B, Pd_3Si interviennent soit un élément du groupe III (B), soit des éléments du groupe IV (C, Si). Il était intéressant de rechercher si un élément du groupe V ne pouvait pas concourir à la formation d'un composé à structure cémentite.

Or, l'examen du diagramme Pd-P révèle l'existence du phosphure Pd_3P ([12]) de structure inconnue. Nous avons préparé ce phosphure par réaction à 700° C du phosphore rouge sur le palladium en poudre préalablement dégazé. L'analyse cristalline par diffraction X permet d'attribuer à ce phosphure la structure de la cémentite avec les paramètres suivants :

$$a = 5,166 \pm 0,001 \text{ Å},$$
$$b = 5,971 \pm 0,001 \text{ Å},$$
$$c = 7,445 \pm 0,001 \text{ Å}.$$

Ce composé présente des écarts sensibles à la composition sœtchiométrique : l'interprétation de ce phénomène fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 20 février 1961.

([1]) Bernier, *Ann. Chim.*, (12), 6, 1951, p. 104; Bernier et A. Michel, *Rev. Mét.*, 46, 1949, p. 819.

([2]) Drain, *Ann. Chim.*, (12), 8, 1953, p. 906; Drain et A. Michel, *Rev. Mét.*, 49, 1952, p. 114 et 585.

([3]) Bridelle, *Ann. Chim.*, (12), 10, 1955, p. 24; Bridelle et A. Michel, *Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 10 et 51, 1954, p. 278; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 274.

(4) Mme Lesage et A. Michel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2624.
(5) Osdoit, *Thèse*, Lille, 1959.
(6) R. Fruchart, *Ann. Chim.*, (13), 4, 1959, p. 1247.
(7) Kuo et Le Person, *J. Iron and Steel Inst.*, septembre 1954, p. 40-44.
(8) R. Fruchart et A. Michel, *C. R. du Congrès sur la réactivité dans l'état solide*, Madrid, 1956, 3e tome.
(9) R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 168.
(10) Rundqvist, *Nature*, 181, 1958, p. 604.
(11) Aronsson et Nylund, *Acta chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1011.
(12) G. Wie-Hage, F. Weibke et W. Biltz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 228, 1936, p. 357.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réactivité des poudres de fer obtenues par réduction des oxydes ferriques : influence du mode de préparation de l'oxyde.* Note de M. **Jacques Hui**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude de la réoxydation à l'air et de la réaction sur l'eau des poudres de fer préparées par réduction thermique de différents oxydes ferriques; confirmation de la grande réactivité des fers obtenus sous faible pression d'hydrogène; mise en évidence de l'influence considérable sur cette réactivité de l'anion du sel ferrique à partir duquel a été préparé l'oxyde.

Nous avons montré antérieurement ([1]), ([2]) que la réactivité vis-à-vis de l'air et vis-à-vis de l'eau des poudres de fer obtenues par réduction de l'oxyde ferrique par l'hydrogène dépendait des conditions de réduction. La présente Note est relative à l'influence sur la réactivité du fer de la nature de l'anion du sel ferrique utilisé pour la préparation de l'hydroxyde ferrique. Cette influence signalée par plusieurs auteurs ([3]), ([4]), ([5]) se manifeste déjà sur les réactivités de l'oxyde ferrique lui-même ([6]) et de la magnétite résultant de sa réduction partielle ([7]). La réactivité des poudres de fer est mesurée par le pourcentage d'oxygène recombiné à 1 g de fer pur (43 % à l'état Fe_2O_3 et 38,2 % à l'état Fe_3O_4), au cours de la réaction sur l'eau en l'absence d'oxygène et de la libre réoxydation à l'air ambiant.

Les oxydes ferriques proviennent d'hydroxydes obtenus par précipitation à froid par l'ammoniac gazeux de solutions de nitrate ferrique (ox. 13/1 et 13/2) de sulfate ferrique (ox. 14) et de chlorure ferrique (ox. 15); l'élimination des anions par lavage des précipités — par décantation et à froid — est suivie à l'aide de leurs réactions caractéristiques. Les précipités sont ensuite séchés à l'étuve à 80° C pendant 48 h, broyés et tamisés; seule la fraction de granulométrie inférieure à 170 μ a été utilisée.

Les courbes thermogravimétriques de ces oxydes sont identiques, la déshydratation se déroulant à peu près régulièrement depuis 50° jusque vers 600°; sur les diagrammes X apparaissent quelques raies de $Fe_2O_3\alpha$, révélant des produits encore très mal cristallisés.

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par adsorption d'azote à — 195° C selon la méthode B. E. T. Les pourcentages d'oxyde passé en solution après une attaque de 30 mn à 18°,6 par HCl N (100 ml d'acide par gramme d'oxyde) ne font pas apparaître de différence entre les oxydes.

Les résultats de ces déterminations sont rassemblés dans le tableau I. Nous avons en outre mesuré la surface spécifique des fers obtenus par réduction de ces oxydes à 300° par un courant d'hydrogène sous pression atmosphérique pendant 48 h.

Réactivité à l'air. — Les poudres de fer sont obtenues par réduction complète des oxydes précédents à 300° C dans un appareil à circulation où l'on introduit un volume donné d'hydrogène sous une pression initiale

de 700 ou de 180 mm. Dans tous les cas, on a utilisé le même poids d'oxyde ferrique. Les résultats mentionnés dans le tableau I :

a. confirment l'augmentation de réactivité, précédemment signalée, du fer préparé sous faible pression d'hydrogène par rapport au fer préparé dans les conditions normales quel que soit l'oxyde ferrique utilisé;

b. montrent l'influence considérable de l'anion du sel ferrique initial sur cette réactivité.

Réactivité à l'eau. — Les poudres de fer sont obtenues par réduction complète à 400° par l'hydrogène, sous pression atmosphérique pendant 9 h. On opère sur 1 g de fer réduit (conservé et manipulé sous vide ou sous azote). La réaction sur l'eau est effectuée à 80° C sous une pression initiale

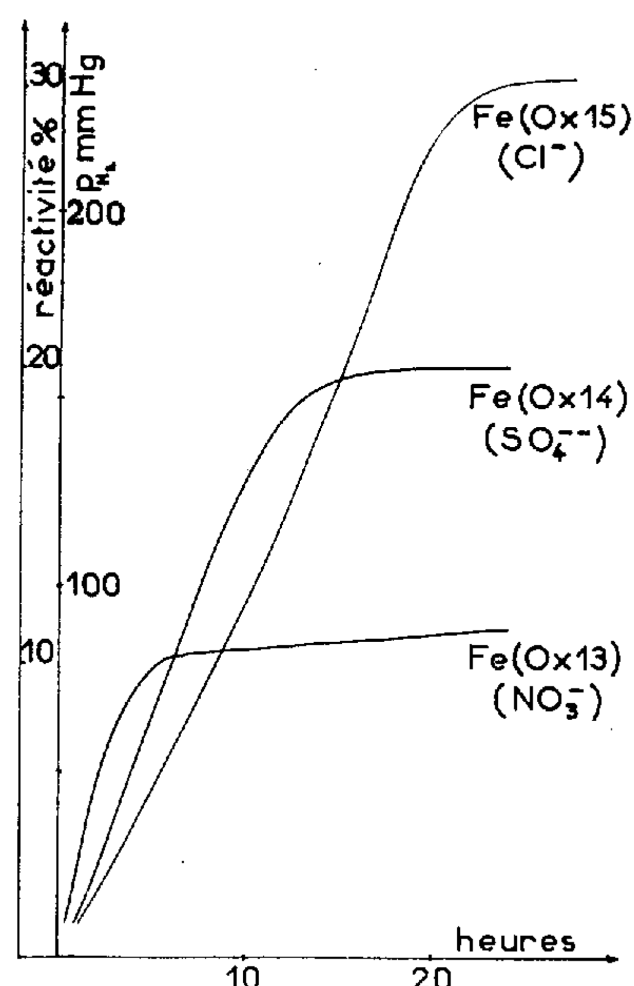


tableau I

		Ox13/1	Ox13/2	Ox 14	Ox 15
Oxydes ferriques	Anion d'origine	NO_3^-		SO_4^{--}	Cl^-
	Surface	248 m²/g	239 m²/g	249 m²/g	233 m²/g
	Densité à l'hélium	3,6	3,5	3,6	3,1
	Réactivité HCl N 18°6	14,4 %	14,5 %	15,2 %	13,3 %
Fer réduit 300°	Surface	4,6 m²/g		8,4 m²/g	6,7 m²/g
	Densité à l'hélium	5,6		6,1	4,4
	Réactivité à l'air — Rédᵒⁿ à p.i. : 700 mm	2,3 %		16,7 %	25,4 %
	Réactivité à l'air — Rédᵒⁿ à p.i. : 180 mm	8,1 %		25,9 %	34,5 %
Fer réduit 400°	Réactivité à l'eau 80°	11,5 %		20,1 %	30,4 %
	Vitesse de réaction $mm_{H_2}/h/g_{Fer}$ moyenne sur les 4 premières heures	20 mm/h		12 mm/h	8 mm/h

d'azote de 400 mm, mais est observable à plus basse température (des expériences ont été faites à 40 et à 60° par exemple); elle est suivie par mesure de la pression de l'hydrogène dégagé et l'on trace les courbes $p_{H_2} = f(t)$ (p_{H_2} est ramenée à 0° et 1 g de fer pur).

L'examen des courbes (*fig.* 1) montre que :

a. la réactivité du fer mesurée par l'ordonnée du semi-palier, atteint après 24 h de réaction, dépend de l'anion du sel ferrique utilisé pour la préparation de l'oxyde; l'ordre de classement des fers est identique à celui observé pour la réactivité à l'air (*cf.* tableau I).

b. les vitesses de réaction (moyenne sur les quatre premières heures) se classent en ordre inverse, et l'allure du début des courbes correspondant à Fe (ox. 14) et Fe (ox. 15) indique l'existence d'une période d'accélération.

Après réaction de Fe (ox. 15), nous avons constaté la présence dans l'eau d'ions Cl^-, alors que ceux-ci n'étaient pas décelés dans les dernières

eaux de lavage de l'hydroxyde ferrique initial, lequel retient néanmoins de faibles quantités d'ions Cl^- libérés lors de la réaction du métal sur l'eau. Les ions SO_4^{--} et NO_3^- n'ont jamais été mis en évidence pour les fers provenant de ox. 13 et ox. 14; ces anions sont probablement éliminés par réduction soit au cours de la préparation du fer, soit au cours de sa réaction sur l'eau.

L'examen des diagrammes X montre que la réaction fournit un mélange de Feα et de Fe_3O_4; toutefois, dans le cas de Fe (ox. 15) on observe au début de la réaction la formation d'une quantité notable d'hydroxyde ferreux. D'autre part, la reproductibilité des expériences, très satisfaisante pour les fers préparés à partir de ox. 13 et ox. 14 est moins bonne pour ceux préparés à partir de ox. 15 (variation de 1 à 2 % sur la réactivité mesurée par l'ordonnée du semi-palier). Ces faits nous ont conduits à poursuivre l'étude de la période initiale de la réaction.

(1) J. Hui et A. Boullé, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 283.
(2) P. Dugleux et J. Hui, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1898.
(3) T. G. Finzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 143.
(4) I. B. Rapoport et I. Par, *Zh. Prikl. Khim. S. S. S. R.*, 32, 1959, p. 1744-1750.
(5) L. J. E. Hofer, W. C. Peebles et W. C. Dieter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1953-1956.
(6) J. A. Hedvall, *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe*, Verlag J. A. Barth, Leipzig, 1943, p. 138-139.
(7) P. Dugleux, M. Dominé-Bergès et A. Boullé, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1603-1608.

(*Laboratoire de Chimie, École des Mines, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action des halogènes sur les composés d'insertion du graphite avec les métaux alcalins.* Note (*) de MM. **Roger Diebold** et **Albert Hérold**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les halogènes réagissent avec les composés C_8M et $C_{24}M$ (M = K, Rb, Cs) en donnant des produits d'un noir intense. Il s'agit semble-t-il, non de composés d'insertion, mais de dispersions d'halogénures alcalins dans le réseau du graphite. Leurs propriétés chimiques tiennent à la fois de celles du graphite et de celles des halogénures qui y sont inclus.

Le comportement des composés graphite-métaux alcalins vis-à-vis des halogènes ne semble pas avoir été étudié jusqu'ici.

Le chlore gazeux, ainsi que les vapeurs de brome et d'iode réagissent très vivement avec les composés C_8M. Il convient d'opérer par additions successives d'halogène pour éviter un échauffement excessif accompagné de la formation d'halogénure à l'extérieur du graphite. Moyennant ces précautions on obtient des produits noirs, plus foncés que le graphite pur. L'halogène fixé peut être dosé après combustion ou oxydation du graphite par un mélange sulfochromique. Dans le cas du graphite artificiel, nous avons vérifié que chaque atome de métal alcalin réagit avec un atome d'halogène : on obtient des produits dont la composition est représentée par la formule brute C_8MX (X = Cl, Br, I). Dans le cas des graphites naturels, une fraction du métal (3 à 8 %) échappe à l'action du chlore même prolongée 24 h à 300° C.

Les phases $C_{24}M$ semblent réagir plus complètement, en donnant des produits également noirs, de formule brute $C_{24}MX$. Lavés à l'eau, ces divers produits abandonnent une partie importante de l'halogénure alcalin qu'ils contiennent. Mais après extraction durant 120 h à l'eau bouillante, le graphite retient encore des quantités non négligeables de sel. Il est également possible de recueillir des halogénures alcalins par chauffage sous vide des produits noirs, mais cette opération n'est pas non plus quantitative, même après plusieurs heures à 1 600° C.

Les spectres de rayons X de C_8KCl obtenus jusqu'ici par la méthode de Debye-Scherer contiennent exclusivement les raies du graphite plus ou moins affaiblies, et celles du chlorure de potassium. Il est vraisemblable que le sel formé entre les feuillets ne reste pas étalé : il se regroupe en amas cristallisés assez importants, en libérant des zones plus ou moins étendues, où les feuillets reprennent leur écartement normal de 3,35 Å. Le spectre de C_8CsI ne contient que les raies de l'iodure de césium, sans doute parce que le sel reste assez dispersé pour désorganiser entièrement le réseau du graphite.

Des mesures de densité ont été effectuées par pycnométrie dans le toluène anhydre. Les résultats des mesures, très dispersés pour C_8KCl,

deviennent reproductibles après chauffage à 850° C dans un gaz inerte. Ce chauffage égalise sans doute la répartition du chlorure alcalin à l'intérieur du graphite. La densité moyenne mesurée ($d = 2,14 \pm 0,03$) est très voisine de celle indiquée par le calcul pour un mélange de graphite et de sel alcalin de même composition ($d = 2,134$). Il en est de même pour C_8CsI, mais ici les résultats sont reproductibles sans qu'il soit nécessaire de chauffer au préalable ($d_{\text{mesuré}} = 3,54$, $d_{\text{calculé}} = 3,556$).

Des recherches sont en cours pour essayer de préciser les dimensions des cristaux d'halogénures inclus et leur répartition dans le graphite, et pour déterminer leur point de fusion.

Les propriétés chimiques des produits C_8MX et $C_{24}MX$ tiennent à la fois de celles du graphite et de celles des halogénures inclus.

Ainsi l'insertion reste possible. La courbe isobare du système C_8KCl-potassium possède deux paliers importants comme dans le cas du graphite pur. Toutefois, les quantités de métal retenues sont un peu plus faibles. De même, le brome se fixe sur C_8KBr. Il semble bien cependant que la fixation irréversible sous forme de « complexes résiduels » soit ici très réduite.

D'autre part, l'iode, incapable de s'insérer dans le graphite pur, inactif vis-à-vis de C_8KCl et C_8KI, se fixe réversiblement sur C_8CsI. La courbe de désorption isobare a deux paliers correspondant aux produits de composition C_8CsI_3 et C_8CsI_4, dont les formules sont à rapprocher de celles des polyiodures connus CsI_3 et CsI_4.

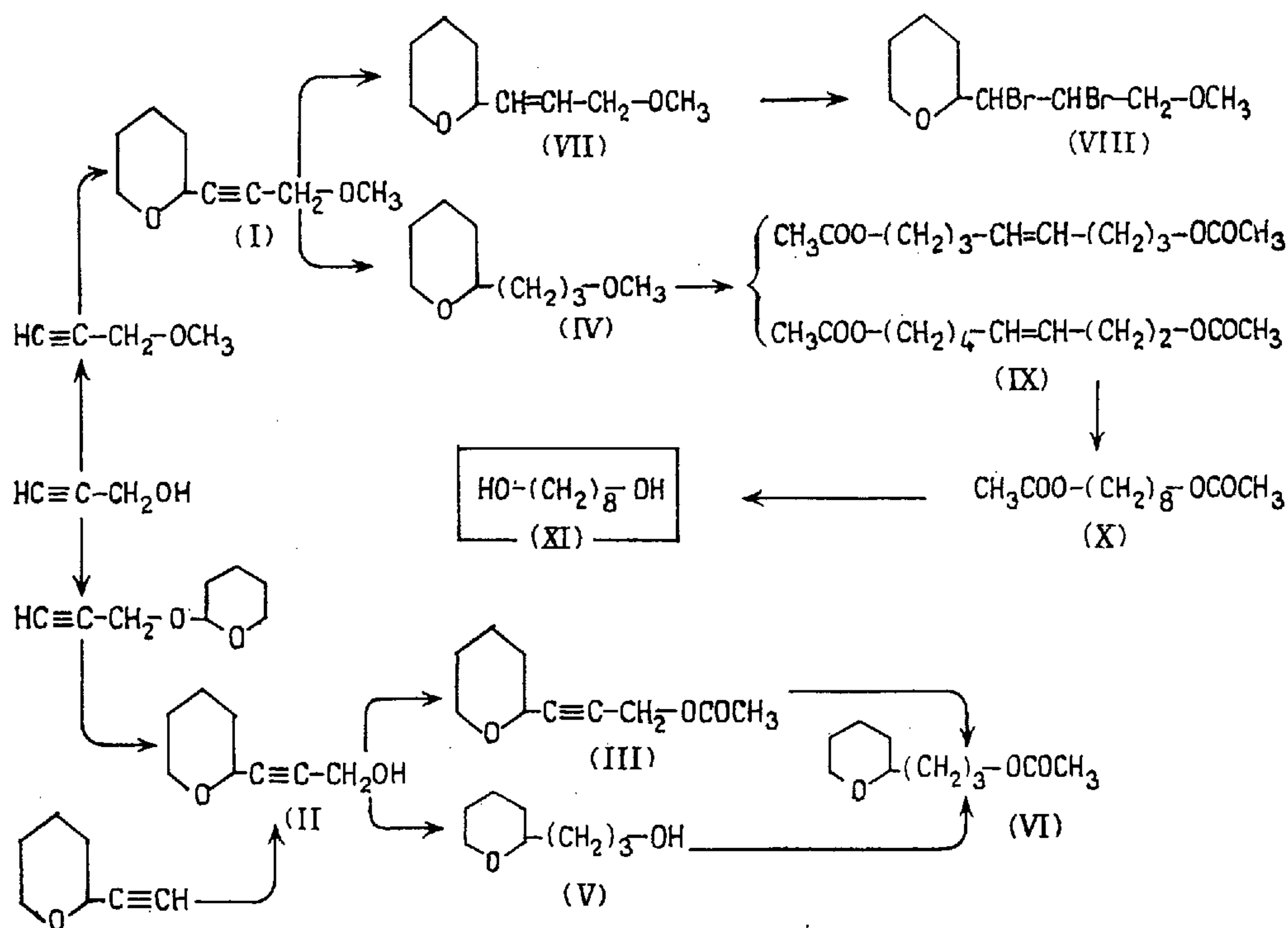
Nous étudions actuellement la fixation d'halogénures métalliques volatils comme $HgCl_2$, $AlCl_3$, etc.

(*) Séance du 20 février 1961.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse de l'octanediol*-1.8. Note (*) de MM. **Olivier Riobé** et **Lucien Gouin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chloro-2 tétrahydropyranne se condense facilement avec les magnésiens acétyléniques, préparés dans le tétrahydrofuranne. La triple liaison des composés ainsi obtenus garde ses propriétés d'addition avec l'hydrogène; l'hétérocycle peut être ouvert par l'anhydride acétique et, en particulier, les diacétates-1.8 hydrogénés et saponifiés donnent l'octanediol-1.8.

Les dérivés acétyléniques choisis sont deux éthers de l'alcool propargylique : le méthoxy-1 propyne-2 (C_4H_6O) préparé selon la méthode de W. Reppe [1]; et le propargyloxy-2 tétrahydropyranne ($C_8H_{12}O_2$) préparé selon la technique de R. G. Jones et M. J. Mann [2] et dont les constantes (n_D^{14} 1,4602; d_4^{14} 1,016) sont en bon accord avec celles déjà indiquées [3]. Ces deux éthers acétyléniques décomposent très régulièrement une solution



tétrahydrofurannique de bromure d'éthylmagnésium et les deux dérivés acétyléniques de Grignard ainsi obtenus, condensés avec le chloro-2 tétrahydropyranne, conduisent : le premier, au *méthoxy*-1 *époxy*-4.8 *octyne*-2 (I) ($C_9H_{14}O_2$), É$_{16}$ 106°; Rdt 78 %; n_D^{15} 1,4738; d_4^{15} 1,004. Calculé %, C 70,13; H 9,09; trouvé %, C 69,10; H 9,15 et le deuxième, après hydrolyse acide, à l'*époxy*-4.8 *octyne*-2 *ol*-1 (II) ($C_8H_{12}O_2$), É$_{17}$ 145°; Rdt 45 %; n_D^{15} 1,4921; d_4^{15} 1,060. Calculé %, C 68,57; H 8,57; trouvé %,

C 66,70; H 8,75. Nous avons également obtenu cet alcool par action du trioxyméthylène sur le magnésien de l'éthynyl-2 tétrahydropyranne.

Acétate de l'époxy-4.8 octyne-2 ol-1 (III) ($C_{10}H_{14}O_3$), $É_{17}$ 140°; Rdt 87 %; n_D^{16} 1,4740; d_4^{16} 1,070. Calculé %, C 65,94; H 7,69; CH_3CO 23,63; trouvé %, C 65,90; H 8,00; CH_3CO 23,87.

Les spectres infrarouges des composés (I) et (II) indiquent une bande (ν aux environs de 2100 cm^{-1}), peu intense, mais caractéristique de la liaison acétylénique.

L'hydrogène, en présence de nickel de Raney, sature la triple liaison des composés (I) et (II), en donnant respectivement : le *méthoxy-1 époxy-4.8 octane* (IV) ($C_9H_{18}O_2$), $É_{30}$ 101°; Rdt 86 %; n_D^{21} 1,4407; d_4^{21} 0,927. Calculé %, C 68,35; H 11,40; trouvé %, C 68,20; H 11,40, et l'*époxy-4.8 octanol-1* (V) ($C_8H_{16}O_2$), $É_{23}$ 125°; Rdt 78 %; $n_D^{21,5}$ 1,4623; $d_4^{21,5}$ 0,989, déjà décrit par R. Paul et S. Tchelitcheff [4] qui indiquent pour cet alcool : n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,991.

Acétate de l'époxy-4.8 octanol-1 (VI) ($C_{10}H_{18}O_3$), $É_{21}$ 126°; Rdt 93 %; $n_D^{21,5}$ 1,4461; $d_4^{21,5}$ 1,002. Calculé %, C 64,52; H 9,68; CH_3CO 23,12; trouvé %, C 64,45; H 9,85; CH_3CO 23,17. Cet acétate (VI) a été également préparé par hydrogénation de l'acétate acétylénique (III), en présence de nickel de Raney, avec un rendement de 85 %.

On peut arrêter l'hydrogénation de (I) au stade éthylénique. Dans ces conditions, on obtient le *méthoxy-1 époxy-4.8 octène-2* (VII) ($C_9H_{16}O_2$), $É_{18}$ 95°; Rdt 82 %; n_D^{19} 1,4590; d_4^{19} 0,958. Calculé %, C 69,23; H 10,26; trouvé %, C 69,05; H 10,60. Le spectre infrarouge indique, pour ce composé, une bande intense à 1670 cm^{-1}. Par addition de brome au composé éthylénique, on isole le *méthoxy-1 dibromo-2.3 époxy-4.8 octane* (VIII) ($C_9H_{16}Br_2O_2$), très sensible à la lumière et à l'humidité, $É_{14}$ 157°; n_D^{17} 1,5203; d_4^{17} 1,598. Calculé %, C 34,18; H 5,06; Br 50,63; trouvé %, C 34,45; H 5,30; Br 50,40.

Reprenant une réaction déjà décrite [5] nous avons soumis le méthoxy-1 époxy-4.8 octane (IV) à l'action de l'anhydride acétique, en tube scellé vers 200°, en présence de 1 % de Cl_2Zn. Du mélange de polyacétates saturés et monoéthyléniques, on isole par distillation une fraction bouillant à 150-160° sous 10 mm et dont l'analyse (calculé %, C 63,16; H 8,77; trouvé %, C 63,10; H 9,10) correspond au mélange des deux diacétates de l'octène-3 (ou -4) diols-1.8 (IX) ($C_{12}H_{20}O_4$). Les autres fractions du distillat n'ont pas été identifiées facilement.

Le mélange des diacétates (IX) soumis à l'hydrogénation sous pression en présence de nickel de Raney, donne, avec un rendement pratiquement quantitatif, l'*acétate de l'octanediol-1.8* (X) ($C_{12}H_{22}O_4$), $É_{12}$ 154°; n_D^{18} 1,4370; d_4^{18} 0,987. Calculé %, CH_3CO 37,39; trouvé %, CH_3CO 36,83.

La saponification de ce diacétate (X), à l'aide d'une solution hydro-alcoolique de KOH, conduit quantitativement à l'*octanediol*-1.8 (XI) qu'on extrait par épuisement au Soxhlet à l'éther et recristallise dans le benzène. (XI) ($C_8H_{18}O_2$). F 61° (littérature 63°) ([6]). *Diphényluréthane* ($C_{22}H_{28}N_2O_2$) F 170° (littérature 172°) ([6]).

(*) Séance du 13 février 1961.

([1]) W. Reppe et coll., *Ann. Chem.*, 596, 1955, p. 1.
([2]) R. G. Jones et M. J. Mann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4048.
([3]) O. Riobé, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2073.
([4]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 672.
([5]) L. Gouin, *Ann. Chim.* [13], 5, 1960, p. 529.
([6]) R. Lespieau, *Ann. Chim. Phys.* [9], 2, 1914, p. 280.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers,* B. P. 201.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés halogénés et aminés du méthyl-9 tétraméthoxy-2.3.6.7 xanthène.* Note de Mme **Elisabeth Matarasso-Tchiroukhine** et M. **Hiroyuki Mogi**, présentée par M. Marcel Delépine.

Quelques (aminométhyl)- et (halométhyl)-9 tétraméthoxy-2.3.6.7 xanthènes sont obtenus avec des rendements convenables en condensant dans des conditions bien déterminées les acétals diéthyliques appropriés avec l'oxyde de diméthoxy-3.4 phényle; l'ester éthylique de l'acide tétraméthoxy-2.3.6.7 carboxylique-9 est obtenu en opérant avec le diéthoxyacétate d'éthyle.

Mettant à profit la réactivité considérable des hydrogènes situé *en para* des groupements méthoxy (1), la condensation de l'oxyde de diméthoxy-3.4 phényle avec des acétals diéthyliques est réalisée en milieu acétosulfurique avec des rendements convenables, 50-65 %, de même que les dérivés du tétraméthoxy-2.3.6.7 fluorène étaient obtenus à partir du tétraméthoxy-3.4.3'.4' biphényle (2).

Le mode opératoire est le suivant : une solution acétique (AcOH anhydre : 50 ml) de l'oxyde de diméthoxy-3.4 phényle (2 g) et d'acétal diéthylique (2 ml) (5 ml dans le cas du diéthoxyacétate d'éthyle) refroidie aussi rapidement que possible à + 10° et maintenue à cette température, est additionnée du mélange acide acétique anhydre (20 ml) - acide sulfurique à 66° Bé (20 ml) à une vitesse telle que la température du mélange réactionnel ne dépasse pas + 10°. L'addition terminée : 1° dans le cas d'un composé aminé, le mélange réactionnel est abandonné au repos pendant 15 h à 0°; 2° dans le cas d'un composé halogéné, la masse cristalline formée est amenée à température ambiante et à dissolution aussi rapidement que possible (la résinification étant fonction croissante de la durée de la réaction). Puis le mélange réactionnel est versé sur de l'eau glacée en agitant; la solution aqueuse, neutralisée à l'ammoniaque, s'il y a lieu (amine), est extraite au benzène, les solutions benzéniques sont réunies, lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, puis séchées rapidement sur Na_2SO_4. Après élimination du solvant le xanthène cristallise lentement mélangé à une matière résineuse. Un traitement approprié donne les dérivés xanthéniques : 1° les composés aminés sont purifiés par passage sur colonne d'alumine (éluant benzène) puis recristallisation dans un solvant approprié; 2° dans le cas des composés halogénés, le produit brut est dissous à chaud dans de l'éthanol, le xanthène pratiquement pur cristallise au refroidissement; il est recristallisé, pour l'analyse, dans l'alcool isoamylique.

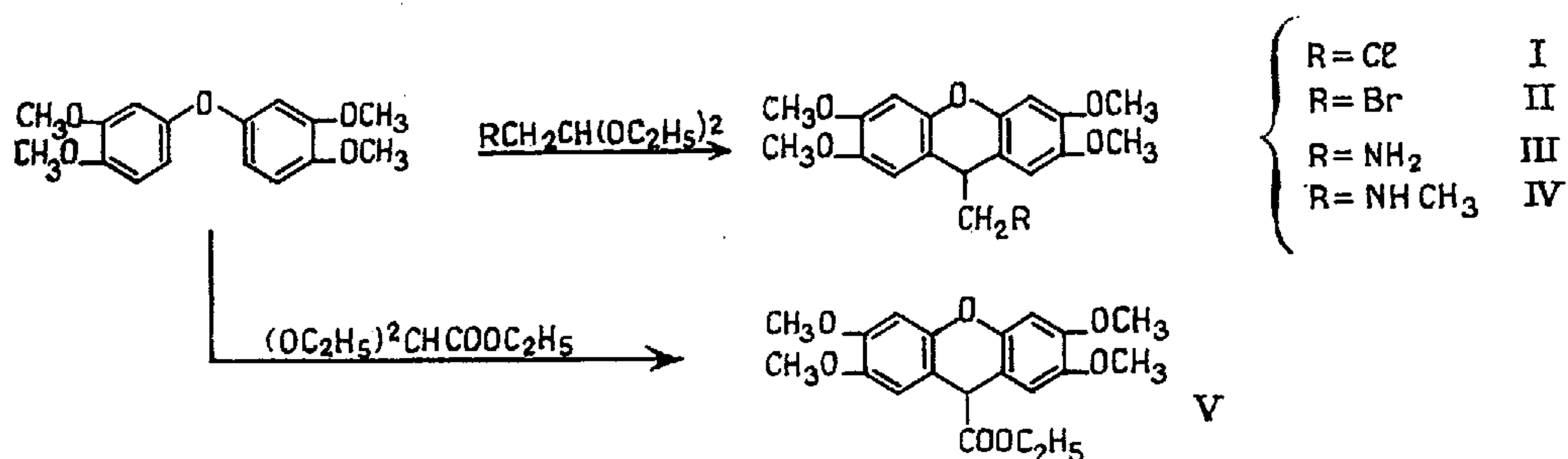
L'oxyde de diméthoxy-3.4 phényle a été obtenu plus aisément (1) comme suit : un mélange de bromovératrole (38 g), de phénate de potassium (K, 3,2 g; vératrole, 13,5 g) finement pulvérisé et de poudre de cuivre (quelques grammes) fraîchement réduit est porté à 150-180° pendant

1 h 30 mn environ. Après refroidissement, le mélange réactionnel est repris par de l'eau et de l'éther; les solutions éthérées réunies, lavées avec une solution diluée de soude puis à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, sont séchées sur Na_2SO_4. Après élimination du solvant et des produits n'ayant pas réagi, l'éther-oxyde distille, $É_{0,75}$ 193-200°; il est purifié par recristallisation dans du méthanol. Rdt 25-30 %.

En utilisant successivement le chloracétal, le bromacétal, l'amino- et le N-méthylaminoacétals, les produits suivants ont été préparés :

(*Chlorométhyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *xanthène* (I); prismes incolores, (alcool *i*-amylique), F 228-229°, Rdt 66 %. Analyse : $C_{18}H_{19}O_5$ Cl, calculé %, C 61,63; H 5,43; trouvé %, C 61,07; H 5,87.

(*Bromométhyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *xanthène* (II); prismes incolores (alcool *i*-amylique), F 246°, Rdt 66 %. Analyse : $C_{18}H_{19}O_5$ Br, calculé %, C 54.68; H 4,85; trouvé %, C 55,03; H 5,23; cristallise dans le tétrachlorure de carbone avec la formule $C_{18}H_{19}O_5$ Br. 1/4 C Cl_4.



Les composés halogénés sont peu solubles à chaud et à froid dans l'éthanol, insolubles à froid mais solubles à ébullition dans l'alcool isoamylique, C Cl_4, solubles à froid dans le benzène, le toluène. Les halogènes sont peu mobiles, ainsi le dérivé chloré reste inaltéré sous l'action de KCN.

(*Aminométhyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *xanthène* (III); très fines aiguilles blanches (décaline); F 168-169°, Rdt 60 %. Analyse : $C_{18}H_{21}O_5$ N, calculé %, C 65,26; H 6,34; N 4,23; trouvé %, C 65,69; H 6,19; N 4,31. Dérivés : *picrate*, $C_{18}H_{21}O_5$ N—$C_6H_3O_7N_3$ (III *a*), aiguilles orangées soyeuses (éthanol), F 188° (déc. vers 180°), *chlorhydrate*, $C_{18}H_{21}O_5N$. HCl (III *b*); aiguilles prismatiques blanches (éthanol-éther) F 247-248°. *Dérivé acétylé*, $C_{20}H_{23}O_6N$ (III *c*), aiguilles blanches (CH_3COOH-eau), F 322°.

N-méthyl- (*aminométhyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *xanthène* (IV); fines aiguilles prismatiques blanches (cyclohexane), F 146°, Rdt 50 %. Analyse : $C_{19}H_{23}O_5N$, calculé %, C 66,09; H 6,67; N 4,06; trouvé %, C 66,11; H 6,39; N 4,38. Picrate, $C_{19}H_{23}O_5N.C_6H_3O_7N_3$ 5 (IV *a*); prismes rouge-orangé (éthanol), décomposition vers 170°;

Les amines obtenues sont solubles à froid dans le méthanol, l'éthanol, le benzène, le toluène; insolubles à froid et peu solubles à chaud dans l'éther de pétrole, le cyclohexane; pratiquement insolubles à froid dans la décaline, très solubles à chaud.

Le tétraméthoxy-2.3.6.7 *xanthène carboxylate*-9 *d'éthyle*, est obtenu avec un rendement de 25-30 % en condensant, dans les mêmes conditions que les aminoacétals, le diéthoxyacétate d'éthyle sur l'oxyde de diméthoxy-3.4 phényle; le produit brut est d'abord purifié par chromatographie sur Al_2O_3, puis recristallisé dans le mélange méthanol-eau; prismes incolores, F 252°. Analyse : $C_{20}H_{22}O_7$, calculé %, C 64,17; H 5,83; trouvé %, C 63,85; H 5,88. Le diéthoxyacétate d'éthyle est préparé selon Whol et Lange (3).

Les dérivés xanthéniques obtenus retiennent très facilement le solvant de cristallisation; leur point de fusion se trouve considérablement abaissé par la présence de faibles quantités d'impuretés.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) E. Matarasso-Tchiroukhine, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1867.

(2) R. Quelet et E. Matarasso-Tchiroukhine, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1227.

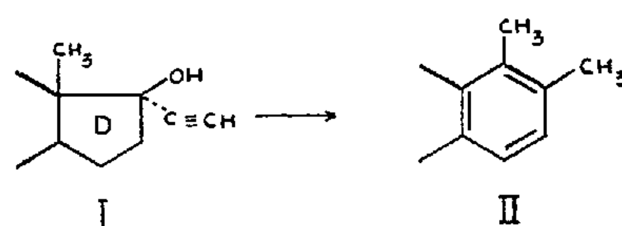
(3) Wohl et Lange, *Ber.*, 41, 1908, p. 3612.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles données sur la déshydratation aromatisante du noyau* D *des stéroïdes*. Note de Mlle **Maya Dvolaitzky** et M. **Jean Jacques**, transmise par M. Marcel Delépine.

Après avoir élucidé la structure 17,17 α-diméthylée des produits possédant un noyau D aromatique et résultant de la déshydratation des 17-éthynylcarbinols stéroïdes, on signale que ce nouveau réarrangement a également lieu à partir d'époxy-17,20 prégnanes et de certains de leurs dérivés.

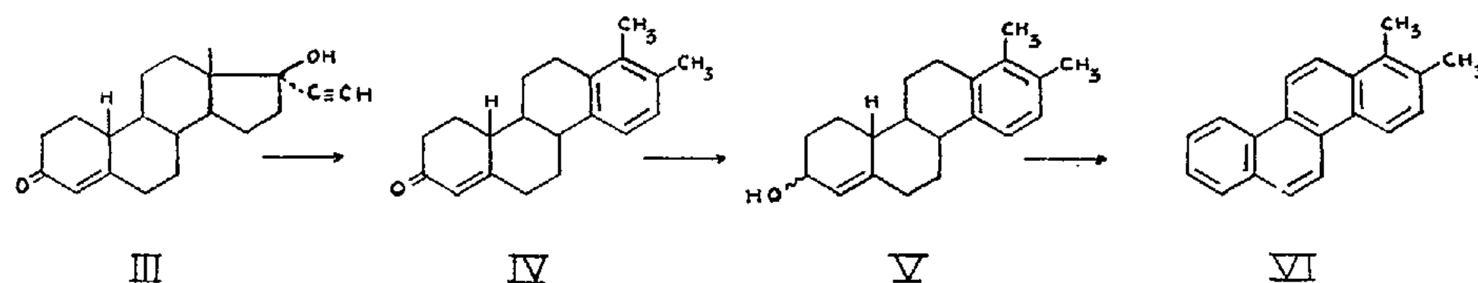
Il a été précédemment montré que les 17-éthynylcarbinols stéroïdes possédant la structure partielle I sont transformés par traitement à l'acide formique bouillant en dérivés aromatiques, pour lesquels la structure partielle II a été avancée sur la base d'un certain nombre d'arguments physiques [1] :



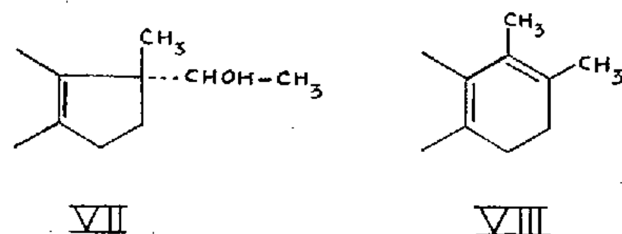
La présente Note a pour objet, d'une part, de confirmer définitivement la structure II, et d'autre part, de signaler que de telles aromatisations peuvent également être obtenues à partir d'autres composés susceptibles d'être le siège de migrations de Wagner-Meerwein.

1. Le produit de transformation IV de la 19-nor-éthynyltestostérone III, traité par le borohydrure de potassium fournit l'alcool V qui, déshydraté et déshydrogéné à l'état brut en présence de palladium sur noir, permet d'aboutir à un diméthylchrysène (F_{inst} 261°, $\lambda_{max} = 2\,706$ et $2\,612$ Å, $\log \varepsilon = 5{,}08$ et $4{,}83$, dans l'alcool).

Le diméthyl-1.2 chrysène VI, dont la synthèse était en cours dans notre laboratoire, vient d'être décrit [2] : ses constantes (point de fusion, spectre ultraviolet) et celles de son trinitro-1.3.5 benzénate concordent parfaitement avec celles du carbure et du trinitro benzénate (F 198°) que nous avons obtenus (pas d'abaissement de point de fusion avec un échantillon authentique que le Professeur Ansell a bien voulu nous communiquer).

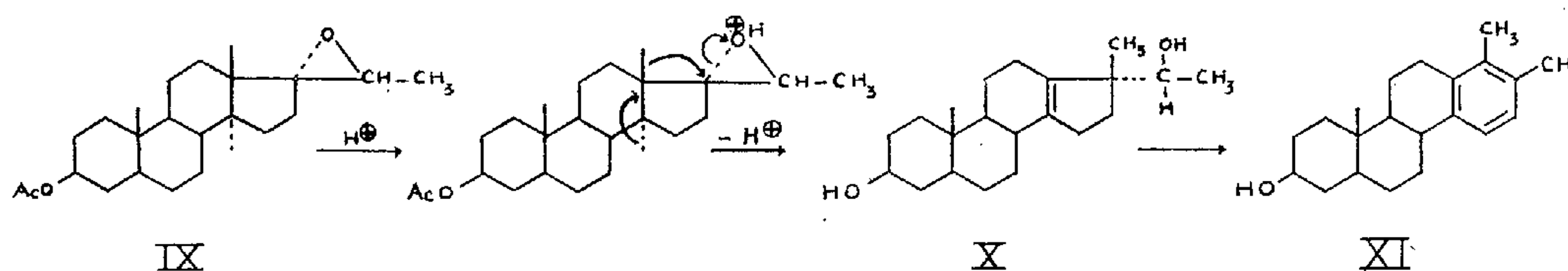


2. On pouvait penser que des composés possédant la structure partielle VII auraient pu donner naissance à une structure partielle VIII,



elle-même transformable en II. Or de telles structures VII sont facilement accessibles ([3]) à partir des époxydes-17 α, 20 β_F dérivant eux-mêmes d'un prégnène-17,20.

Le 3 β-acétoxy 17 α,20 β_F-époxy (5 α) prégnane IX (F 169-171°, $[\alpha]_D + 0°,4 \pm 1°,4$) ([4]) a été obtenu à partir du 3 β-acétoxy (5 α) prégna-17,20-ène ([5]) au moyen de l'acide *p*-nitroperbenzoïque ([6]). L'action de l'acide acétique à froid pendant une nuit sur IX provoque une première



transposition aboutissant, après saponification, au 3 β, 20 β_F-dihydroxy 17 β-méthyl 18-nor (5 α, 17 α) prégna-13-ène X (F 128-129°, $[\alpha]_D - 52° \pm 5°$), dont la configuration 20 β_F se déduit du mécanisme de sa formation ([7]).

A notre grande surprise, l'alcool réarrangé X ou l'époxyde IX qui lui a donné naissance, en solution à froid dans l'acide formique et en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, fournissent *directement* le produit aromatique XI ([1]) isolable par cristallisation avec un rendement d'environ 20 %. La formation de ce composé s'accompagne de celle d'au moins deux diènes conjugués difficilement séparables par chromatographie. Nous n'avons pas réussi à isoler du mélange réactionnel complexe le ou les produits plus hydrogénés que la dismutation de VIII en VII ferait attendre.

Finalement nous avons constaté que certains 17,20-dihydroxy prégnanes eux-mêmes par traitement acide se réarrangent dans une proportion notable en produits aromatiques du type II.

Nous continuons activement l'étude de cette nouvelle série de transpositions.

([1]) M. Dvolaitzky, L. Mamlok et J. Jacques, *Tetrahedron Letters*, n° 21, 1959, p. 10.

([2]) M. F. Ansell, G. T. Brooks et B. A. Knights, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 212. Le spectre infrarouge des produits du type II (benzènes 1.2.3.4-tétrasubstitués) n'excluait pas *a priori* l'obtention du diméthyl-3.4 chrysène (F 127,5-128°,5; trinitrobenzénate F 166-167° d'après Ansell et coll.).

([3]) L. Ruzicka, M. W. Goldberg et E. Hardegger, *Helv. Chim. Act.*, 25, 1942, p. 1680.

(4) Les points de fusion ont été déterminés au bloc de Kofler. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés en solution dans le dioxanne, à la température de 20° et à une concentration voisine de 1 %. Les analyses des corps décrits sont satisfaisantes.

(5) H. Reich, M. Sutter et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 170.

(6) M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1401.

(7) A partir d'un époxyde semblable, L. Ruzicka et coll. (3) obtiennent directement un corps possédant un hydroxyle libre en 20 et non pas son acétate (ce qui aurait pu être le signe d'une inversion).

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones,*
Collège de France, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation catalytique des nitriles, en présence de phénylhydrazine.* Note de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Robert Pallaud**, transmise par M. Marcel Delépine.

Par hydrogénation sous pression, les nitriles en présence de phénylhydrazine, conduisent aux aldéhydes ayant même chaîne carbonée. Le catalyseur utilisé est ici du nickel de Raney.

La condensation des nitriles avec des hydrazines substituées telle que la phénylhydrazine se réalise sous l'action du sodium en donnant des produits assez complexes, dérivés du triazole [1].

La réaction est complètement différente si l'on soumet un mélange de phénylhydrazine et de nitrile à l'hydrogénation sous pression, en présence d'un catalyseur convenable, tel que le nickel de Raney. On observe alors la production de l'amine, provenant de l'hydrogénation du nitrile, mais aussi la formation de la phénylhydrazone correspondant à l'aldéhyde ayant la même chaîne carbonée que le nitrile. Par exemple, un mélange en proportions équimoléculaires de cyanure de benzyle et de phénylhydrazine, après hydrogénation sous 70 kg de pression, en présence de nickel de Raney, donne la phényléthylamine avec un rendement de 65 % et la phénylhydrazone du phénylacétaldéhyde avec un rendement de 30 %, et un dégagement d'ammoniac est observé.

Le rendement en phénylhydrazone croît si la proportion de phénylhydrazine par rapport au nitrile augmente : par exemple un mélange ayant la composition suivante : 2/3 de molécule de phénylhydrazine pour 1/3 de molécule de nitrile, conduit à un rendement de 50 % pour la phénylhydrazone de l'aldéhyde correspondant.

De même l'hydrogénation d'un mélange de 4/5e de molécule de phénylhydrazine et 1/5e de molécule de nitrile, conduit à un rendement en phénylhydrazone de 90 %.

Ces résultats ont été observés lors de l'hydrogénation en présence de phénylhydrazine, de l'*o*-tolunitrile, du cyanure de benzyle et de l'α-phénylbutyronitrile.

Il suffit ensuite d'hydrolyser la phénylhydrazone en milieu acide fort, pour libérer l'aldéhyde correspondant.

Partie expérimentale. — Le mélange de nitrile et de phénylhydrazine, en solution dans l'alcool éthylique, est hydrogéné sous une pression de 70 kg, en présence de nickel de Raney, pendant 5 h environ. Après avoir éliminé le catalyseur, on chasse l'alcool, acidifie le mélange par l'acide chlorhydrique concentré et l'on extrait l'aldéhyde libéré par la ligroïne ou le cyclohexane.

Grâce à cette technique, nous avons pu préparer les aldéhydes suivants :

1. *le benzaldéhyde* C_6H_5CHO, Rdt 30 %. Analyse : C_7H_6O, calculé %, C, 79, 22 ; H 5,69 ; trouvé %, C 79,84 ; H 5,62. Phénylhydrazone : litt. F 154° ; tr. F 154° ;

2. *l'o-tolualdéhyde* (CHO)—CH_3, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97 ; H 6,71 ; trouvé %, C 80,85 ; H 6,15. 2.4-dinitrophénylhydrazone : litt. F 194° ; tr. 193-194° ;

3. *le phénylacétaldéhyde* $C_6H_5CH_2CHO$, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97 ; H 6,71 ; trouvé, C 80,36 ; H 6,52. Phénylhydrazone : litt. F 86° ; tr. F 85-86° ;

4. *l'α-phénylbutyraldéhyde* —CH(C_2H_5)—CHO, Rdt 30 %. Analyse : $C_{10}H_{12}O$, calculé % ; C 81,04 ; H 8,16 ; trouvé %, C 81,79 ; H 8,15. Litt. $É_{15}$ 104-106° ; tr. E_{17} 107-109° ;

5. *l'α-naphtaldéhyde* (CHO), Rdt 30 %. Analyse : $C_{11}H_8O$, calculé %, C 84,61 ; H 5,12 ; trouvé %, 84,51 ; H 4,92. Semicarbazone : litt. F 221° ; tr. F 220° ; litt. E_9 150° ; tr. $É_{20}$ 165°.

Les rendements ci-dessus indiqués sont ceux obtenus en hydrogénant des quantités équimoléculaires de nitrile et de phénylhydrazine.

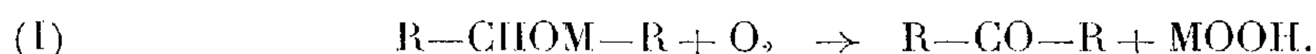
(1) Engelhardt, *J. prakt. Chem.*, 54, 1896, p. 143.

(École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La préparation de dérivés peroxydiques de métaux alcalins par autoxydation d'alcoolates alcalins.* Note (*) de M. **André Le Berre**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'autoxydation à froid de sels alcalins d'alcools secondaires, en particulier du benzhydrol, permet de préparer des composés peroxydiques alcalins tels que l'hydroperoxyde de sodium et le superoxyde de potassium.

On sait que les alcools sont des composés assez difficilement autoxydables. Or, on a montré récemment ([1]) qu'en s'adressant, non plus à la molécule neutre, mais à son sel alcalin, l'autoxydation s'effectuait rapidement à la température ambiante, les alcools secondaires conduisant aux cétones correspondantes et aux hydroperoxydes du métal utilisé (réaction I) avec des rendements élevés, tout au moins à partir d'alcoolates aromatiques.



(I) $$R{-}CHOM{-}R + O_2 \rightarrow R{-}CO{-}R + MOOH.$$

Par exemple, l'autoxydation du benzhydrolate de sodium (C_6H_5—CHONa—C_6H_5), qui peut être obtenu assez facilement par action du sodium sur le benzhydrol, ou mieux par simple réaction à froid de la quantité stœchiométrique de *t*-butylate de sodium sur cet alcool, s'effectue très rapidement, dans un solvant tel que le benzène ou l'éther de pétrole, en fournissant de la benzophénone (C_6H_5—CO—C_6H_5) (Rdt 98 %) et de l'hydroperoxyde de sodium (NaOOH) (Rdt environ 95 %). Ce dernier, aisément séparé, par centrifugation ou filtration, de la solution organique de benzophénone, et acidifié à 0°, donne de l'eau oxygénée sans perte notable d'oxygène actif.

La méthode est également applicable aux alcools secondaires aliphatiques mais les rendements en eau oxygénée sont moins bons; avec l'isopropanol, par exemple, ils sont de 50 à 55 %.

En ce qui concerne l'hydroperoxyde de sodium (NaOOH) lui-même, rappelons qu'il n'avait pu être obtenu pendant longtemps qu'à partir de corps déjà peroxydiques, l'eau oxygénée et le peroxyde disodique, par action, respectivement, du sodium ([2]) et de l'alcool en présence d'acide fort ([3]), et qu'il se forme également, accompagné d'autres sels peroxydiques, par autoxydation de l'hydrazobenzène en présence de méthylate de sodium ([4]).

Cet hydroperoxyde alcalin, qui se présente sous la forme d'une poudre incolore assez hygroscopique, est décrit comme peu stable. On a vérifié qu'il se décompose en effet et bien que très lentement déjà à la température ambiante, en perdant son oxygène et en laissant un résidu de soude, et constaté que la même transformation s'effectue, mais de façon brutale cette fois, par simple chauffage à 70° (réaction II).



(II) $$2\,NaOOH \rightarrow 2\,NaOH + O_2.$$

La décomposition thermique facile de ce composé, en accord avec la formule NaOOH, permet de s'assurer qu'il ne se forme pas d'autres peroxydes de sodium lors de la réaction d'autoxydation d'un alcoolate secondaire de sodium. En effet, si la stœchiométrie de l'autoxydation du benzhydrolate de sodium, par exemple, conduit naturellement à donner au peroxyde alcalin obtenu la formule NaOOH, il pourrait tout aussi bien s'agir d'un composé tel que Na_2O_2, H_2O_2, par exemple, ou d'un mélange plus complexe. Cela ne semble pas être le cas puisque le peroxyde alcalin isolé libère, par décomposition catalytique au moyen d'une solution chlorhydrique de chlorure ferrique [5] la même quantité d'oxygène que par décomposition thermique à 70° (correspondant à une teneur en NaOOH d'environ 90 %, le reste étant surtout de la soude hydratée) ; il n'en serait vraisemblablement pas ainsi si le produit contenait du peroxyde de sodium, Na_2O_2, accompagné d'eau oxygénée de solvatation. Enfin, ce produit peroxydique ne libère pas d'oxygène sous l'action de l'eau glacée [6] et, par suite, ne contient pas non plus de superoxyde de sodium, NaO_2.

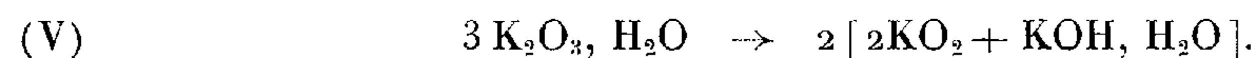
L'hydroperoxyde de potassium, préparé le plus convenablement à partir du benzhydrolate de potassium, est, comme NaOOH, un composé incolore, mais beaucoup moins stable, et n'a pu être isolé à l'état pur. Il se transforme très rapidement à la température ambiante, qu'il soit en suspension dans un solvant organique ou à l'état sec, et cette fois sans dégagement appréciable d'oxygène, pour donner un composé jaune. Ce dernier ne contient plus, comme corps peroxydique, que du superoxyde de potassium, KO_2 (environ 60 %), ce dont on peut s'assurer au moyen des méthodes de dosages connues de l'ion superoxyde.

Cette transformation n'est pas étonnante puisque, si KOOH n'était pas connu, on sait pourtant que des composés comme KOOH, 1,5 H_2O_2 et KOOH, 0,5 H_2O_2, obtenus respectivement par action du potassium sur l'eau oxygénée en solution éthérée [2] et par évaporation à sec d'une solution de potasse et d'eau oxygénée [2], [7] se colorent en jaune, en peu de temps à l'air, par suite de la formation de KO_2 jaune.

L'hydroperoxyde de potassium se décompose donc, avec une très grande facilité, pour donner un composé de formule approximative $[2KO_2 + KOH, H_2O]$ (qui contient 65,73 % de KO_2 au lieu de 60 % trouvés). Cette transformation qui se ferait alors suivant la réaction globale III, peut éventuellement être interprétée par les équations IV et V, c'est-à-dire formation dans un premier stade d'un hydrate de « trioxyperoxyde de potassium », puis transformation rapide de ce dernier.


(III) $3\,KOOH \rightarrow [2\,KO_2 + KOH, H_2O]$,


(IV) $6\,KOOH \rightarrow 3\,K_2O_3, H_2O$,


(V) $3\,K_2O_3, H_2O \rightarrow 2\,[2KO_2 + KOH, H_2O]$.

En effet, si l'existence définie d'un peroxyde de potassium K_2O_3 est douteuse et fortement contestée [8], son existence transitoire peut cependant être envisagée. De plus, un hydrate de trioxyperoxyde de potassium, K_2O_3, H_2O, a cependant été décrit et se transformerait à la température ambiante suivant l'équation V mais très lentement [6a].

Quoi qu'il en soit, l'autoxydation du sel de potassium d'un alcool secondaire, et, en particulier, du benzhydrol et du fluorénol, offre une méthode inédite de préparation du superoxyde de potassium, capable de fournir un produit de teneur en KO_2 voisine de 60 % avec un rendement (basé sur les réactions I et III, et par rapport à l'alcool mis en œuvre) d'environ 95 %. Le superoxyde de potassium, qui est déjà préparé industriellement par « atomisation » dans l'air de potassium fondu [9], présente, on le sait, la particularité remarquable de libérer trois quarts de mole d'oxygène sous l'action de la vapeur d'eau à froid [6a], [9].

Enfin, en ce qui concerne le composé peroxydique de lithium formé par autoxydation du sel de lithium du fluorénol, il semble très stable, mais il n'a pu être obtenu qu'avec des rendements médiocres et sa constitution exacte n'est pas encore établie.

D'autres méthodes de préparation des peroxydes alcalins et, en particulier, des superoxydes, ainsi que le comportement de ces derniers vis-à-vis de certains composés organiques sont actuellement à l'étude et feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) A. ÉTIENNE et A. LE BERRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1166.

(2) J. D'ANS et W. FRIEDERICH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 73, 1912, p. 345.

(3) J. TAFEL, *Ber.*, 27, 1894, p. 817.

(4) Brevet français n° 790.497, du 9 septembre 1935; brevet U. S. 2.908.552, du 13 octobre 1959.

(5) E. SEYB Jr et J. KLEINBERG, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 115.

(6) *a*. CH. A. KRAUS et E. F. PARMENTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2384; *b*. P. GEORGE, *Dis. Far. Soc.*, 2, 1947, p. 196; *J. Chem. Soc.*, 70, 1955, p. 2367.

(7) E. SCHÖNE, *Ann.*, 193, 1878, p. 276.

(8) W. MACHU, *Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen*, zweite Auflage, Wien, Springer-Verlag, 1951, p. 228 et références citées.

(9) C. B. JACKSON et R. C. WERNER, *Advances in Chem. Ser.*, 19, 1957, p. 174 et références citées.

(Laboratoire de Chimie industrielle du Conservatoire National des Arts et Métiers.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la structure cristalline de l'arsénopyrite.* Note (*) de Mme **Claudie Bonnemère** et Mme **Micheline Wintenberger**, présentée par M. Jean Wyart.

L'examen de plusieurs échantillons d'arsénopyrite montre qu'ils appartiennent au groupe $P\bar{1}$, avec une structure très voisine de celle décrite par Buerger dans le groupe $P\,2_1/c$ pour un cristal « idéal ». L'étude de la projection de la densité électronique sur le plan (010) permet d'évaluer les écarts avec la structure de Buerger.

La structure cristalline de l'arsénopyrite a été étudiée par M. J. Buerger [1]. Elle se déduit de celle de la marcassite en substituant des doublets AsS aux doublets S_2. Buerger indique un groupe d'espace $P\,2_1/c$ avec des périodes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ de longueur égale, ce qui permet de décrire la structure dans une maille double trirectangulaire avec $\vec{a}' = \vec{c} + \vec{a}$, $\vec{c}' = \vec{c} - \vec{a}$ (symétrie $B\,2_1/d$). Dans ce qui suit, nous utiliserons la maille P. Les cristaux sont généralement maclés par rapport au plan (101). Pour un individu les réflexions *hol* sont éteintes pour *l* impair dans le groupe $P\,2_1/c$. Pour un cristal maclé on ne peut observer les extinctions que pour *h* et *l* impairs, d'où une apparence pseudo-orthorhombique dans les diagrammes de Weissenberg.

Buerger signale en outre qu'apparaissent sur certains clichés des taches telles que 101, 303 et des taches $0k0$ avec *k* impair. Certains cristaux doivent donc avoir seulement la symétrie $P\,\bar{1}$.

Nous avons étudié des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg de 11 échantillons naturels de diverses origines. Tous paraissent plus ou moins maclés, mais tous présentaient des taches incompatibles avec le groupe $P\,2_1/c$, même en tenant compte de la macle : 101, 303, 501, 010, 030, 050.

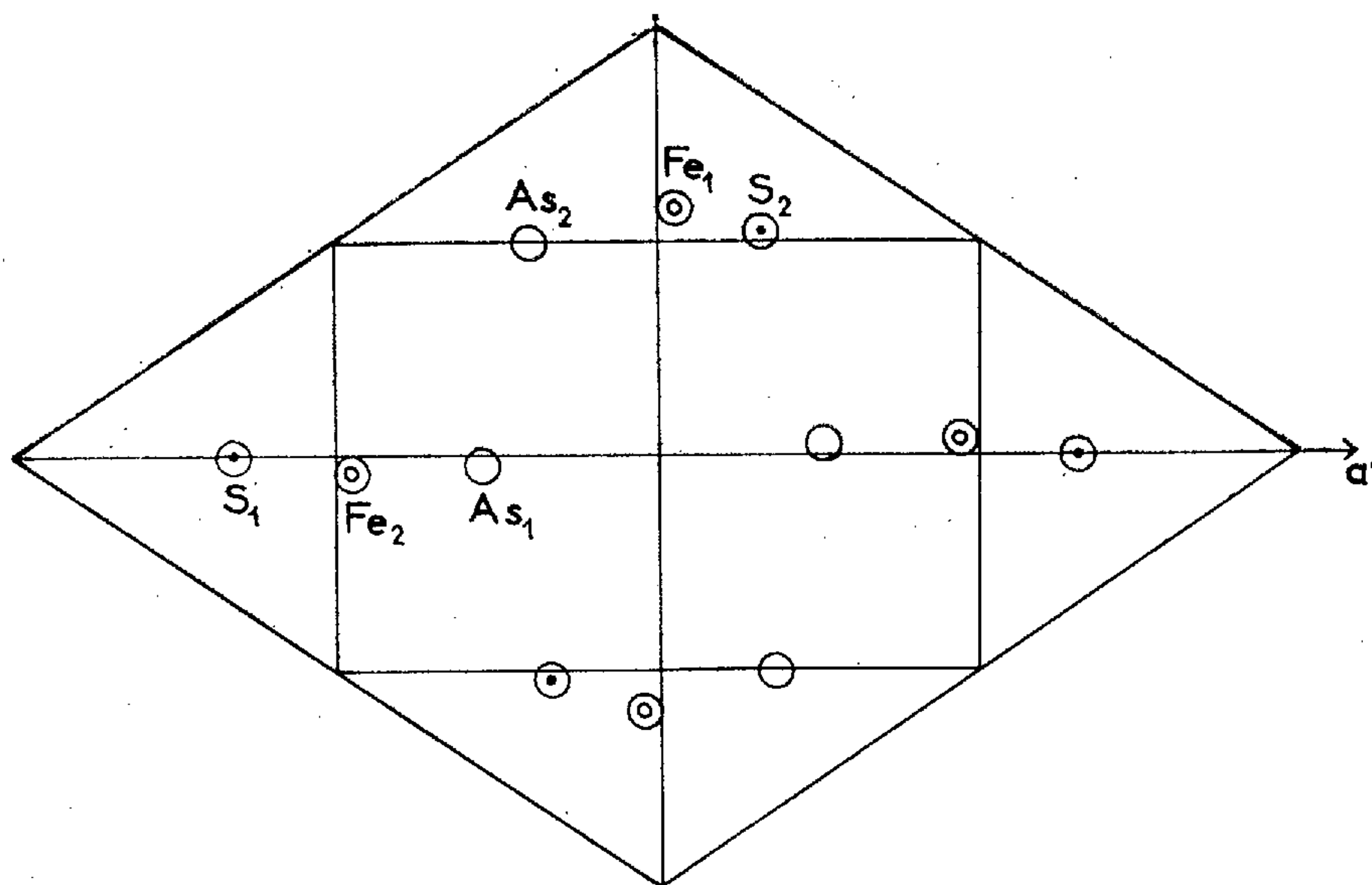
Nous avons alors étudié la projection de la structure sur le plan (010) d'après un cliché de Weissenberg fait avec le rayonnement $M_0\,K\alpha$. Le cristal provenait d'Obira (Japon). Il était allongé suivant l'axe binaire *b* et donnait un diagramme peu symétrique par rapport au plan de macle. Sur 120 taches mesurables, il s'en trouvait une dizaine avec *h* et *l* impairs.

Les intensités ont été mesurées au photomètre à photomultiplicateur pour les taches moyennes, et à l'aide d'une échelle visuelle pour les taches très fortes et très faibles. Les valeurs obtenues ont été mises à l'échelle absolue par la méthode statistique en divisant le plan réciproque *hol* en cercles égaux qui se recoupent. Le facteur de mise à l'échelle varie de 1,3 à 5, l'absorption étant très intense dans certaines directions.

A l'aide du photosommateur de von Eller, on a réalisé une projection de Patterson du cristal étudié sur le plan (010) et une projection de Patterson utilisant les facteurs de structure calculés d'après les données de Buerger.

La comparaison des deux clichés montre que les structures sont très voisines mais confirme que la translation $\vec{c}/2$ n'est pas rigoureuse.

Les coordonnées des atomes ont été déterminées sur les projections de Fourier faites au photosommateur puis par le calcul. Ensuite, nous avons fait un affinement par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I. B. M. 704. 109 réflexions ont été utilisées pour affiner les 12 coordonnées sur la projection des 6 atomes indépendants et les six facteurs de température.



En fin d'affinement le facteur de reliabilité $R = \Sigma(F_0 - F_c)/[\Sigma(F_0)]$ est passé de 0,38 à 0,30.

L'affinement ne peut être amélioré en raison du fait que les intensités sont probablement faussées par la présence d'un deuxième cristal en position de macle.

Le tableau suivant indique les coordonnées des atomes dans la maille double trirectangulaire :

Atome.		Buerger.	Avant affinement.	Après affinement.	Facteur de température.
As_1	x	0,147	0,137	0,133	0,31
	z	0,000	−0,012	−0,013	
As_2	x	0,103	0,101	0,094	0,38
	z	0,250	0,255	0,251	
Fe_1	x	0,000	0,000	−0,006	0,19
	z	0,275	0,290	0,295	
Fe_2	x	0,250	0,243	0,243	0,21
	z	−0,025	−0,025	−0,021	
S_1	x	0,167	0,160	0,166	0,03
	z	0,475	0,495	0,499	
S_2	x	0,583	0,585	0,584	0,14
	z	−0,750	−0,765	−0,761	

Les quatre groupes FeAsS de la maille P ne sont donc rigoureusement identiques que deux à deux dans l'opération du centre de symétrie.

(*) Séance du 20 février 1961.

([1]) M. J. BUERGER, *Z. Krist.*, 95, 1936, p. 83-113.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude cristallographique de certains alliages fer-rhodium.* Note (*) de MM. **François de Bergevin** et **Léonard Muldawer**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que la transition magnétique signalée par Fallot a lieu pour une phase de structure CsCl et s'accompagne d'un changement de maille sans modification de structure.

M. Fallot (1), (2) a trouvé que des alliages de fer et de rhodium contenant un peu plus de 50 % atomique de rhodium présentent pour une température T_t une brusque variation d'aimantation, montrée schématiquement sur la figure 1. La température de transition T_t varie selon la concentration atomique en rhodium, de 150° K pour 50 % à 400° K pour 55 %.

A la suite d'une étude radiocristallographique, Fallot et Hocart (2) avaient avancé l'hypothèse d'un changement de structure cristalline : la phase non magnétique aurait eu un réseau cubique à faces centrées

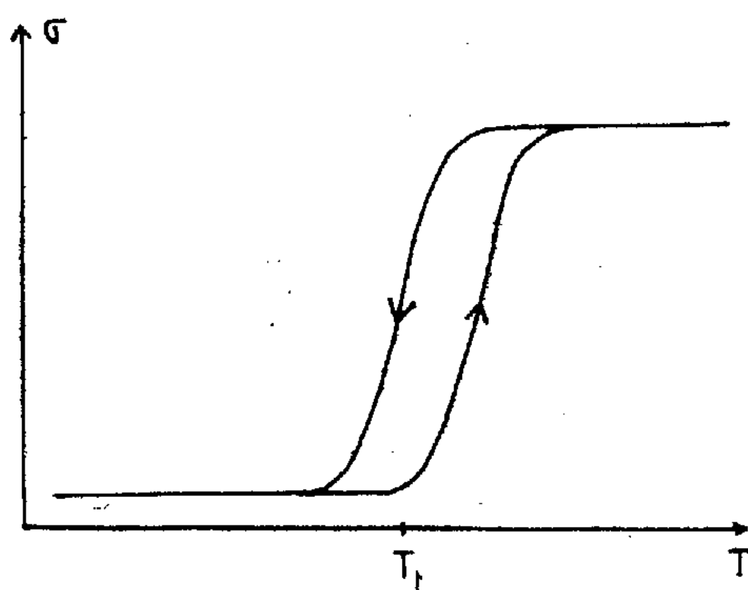


Fig. 1.

désordonné, dérivant de Feγ, et la phase ferromagnétique une structure cubique ordonnée, type CsCl, dérivant de Feα. Ils avaient par ailleurs donné les limites des phases α et γ, de 0 à 35 % de rhodium.

A la demande de M. Néel nous avons repris cette étude. M. Pauthenet poursuit des mesures magnétiques, et des expériences de diffraction neutronique sont en cours.

Nous donnons ici quelques résultats d'expériences radiocristallographiques faites au moyen, soit d'une chambre à hautes températures, soit d'un diffractomètre.

Domaine de stabilité des deux phases. — Nous avons préparé, avec M. J. Cohen, un lingot contenant 53 % at. de rhodium et 47 % at. de fer. Il présentait après fusion la structure γ, avec des traces de phase α ordonnée. Il avait été refroidi depuis la fusion jusqu'à 1000° C en moins de 1 mn et jusqu'à l'ambiante en 30 mn. Après un recuit de 35 h à 1000° C la phase α ordonnée dominait. Nous avons vérifié sur un autre échantillon

que cette phase subsistait à la température de l'azote liquide. D'autre part, des traitements thermiques effectués à des températures comprises entre l'ambiante et 1250° C n'ont fait réapparaître la phase γ désordonnée que dans les cas où l'échantillon s'oxydait; or on peut supposer que l'oxydation appauvrit la surface en fer, favorisant la présence de cette phase, qui a la structure du rhodium.

Nous concluons qu'au voisinage de la concentration 50 % la phase α ordonnée est stable à basse température et que la phase γ désordonnée l'est à haute température, comme pour les concentrations plus faibles en

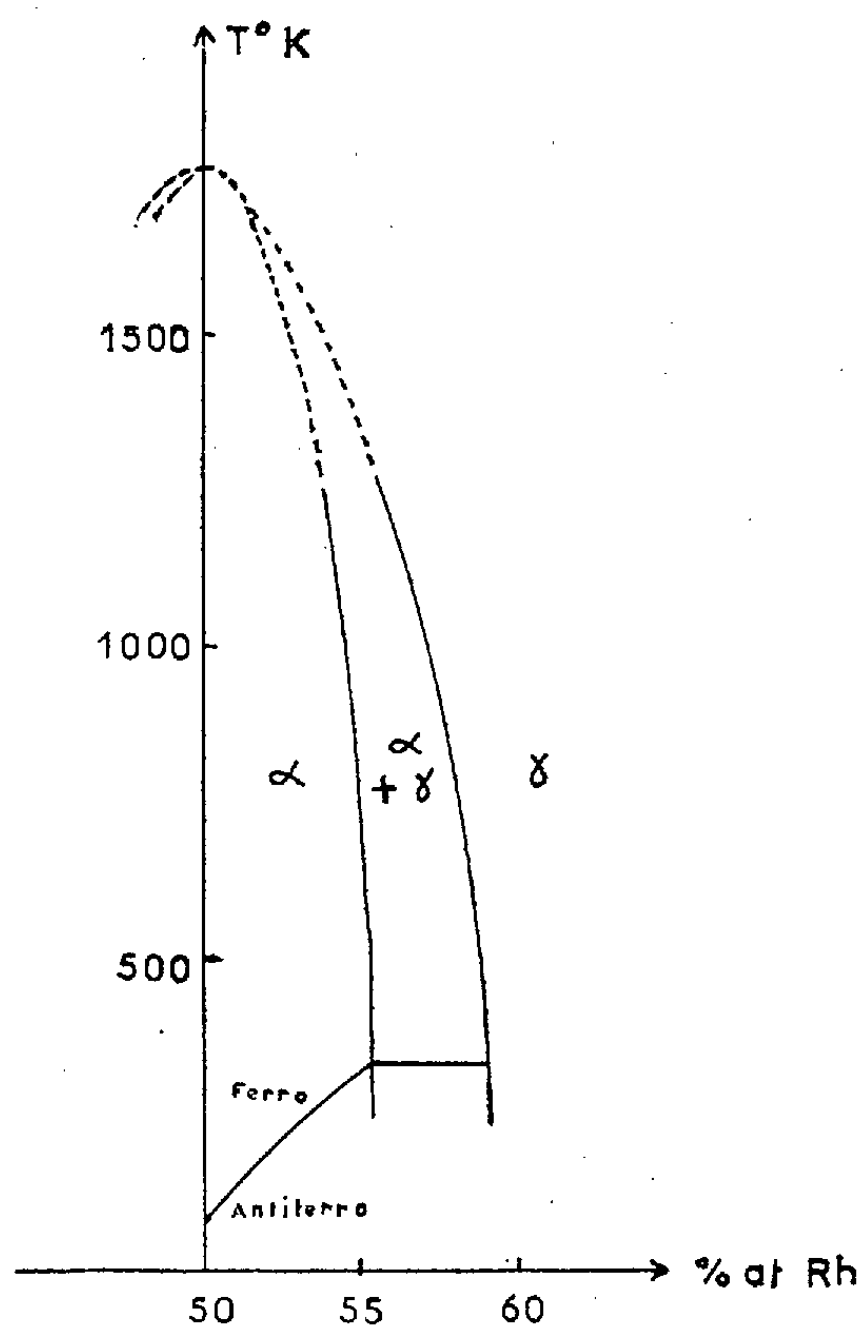


Fig. 2.

rhodium. Cette dernière phase peut être trempée mais elle ne retrouve pas un domaine de stabilité à très basse température, comme le suggéraient les auteurs cités. La limite de phases se situe à une température vraisemblablement supérieure à 1300° C; ceci est en accord avec une extrapolation de la courbe donnée par Fallot.

Une étude en cours semble montrer que la limite de phases redescend rapidement pour les concentrations plus élevées en rhodium, atteignant la température ambiante avant 60 %.

On peut se demander jusqu'à quelle température la phase α reste ordonnée. Les auteurs cités avaient toujours observé l'ordre total; c'est aussi ce que nous avons constaté. Nous avons pourtant effectué des expé-

riences de diffraction de rayons X jusqu'à 800° C et examiné des échantillons trempés (trempe à l'air seulement) depuis 1250° C. Il n'est pas exclu que la structure α désordonnée soit instable, la transition s'effectuant directement de α ordonnée à γ désordonnée.

Nous donnons sur la figure 2 l'allure qualitative du diagramme de phases.

Étude au point de transition T_t. — Nous avons fait à plusieurs températures, des clichés de diffraction de rayons X sur deux échantillons de préparations différentes, obtenus, l'un par fusion, l'autre par voie chimique; ils présentaient tous les deux vers 50° C la transformation magnétique signalée par M. Fallot. Ils étaient, l'un en majorité, l'autre totalement de structure α ordonnée.

Nous avons constaté, à la température de transition, une brusque variation du paramètre *a* du réseau cristallin. Un cliché pris à la température de transition contient simultanément les raies de deux phases de paramètres différents, ce qui montre, comme la brusque variation d'aimantation que la transition est du premier ordre.

Les valeurs trouvées pour *a* sont :

FeRh préparé par fusion.		FeRh préparé par voie chimique.	
15°C	2,987 Å	20°C	2,987 Å
65°C	2,997 Å	90°C	2,998 Å

Ce qui montre une variation relative $\Delta a/a = 0{,}003$.

Conclusions. — La transformation découverte par M. Fallot n'est pas liée à un changement de structure cristalline, mais se manifeste dans la phase de structure α ordonnée et s'accompagne d'une variation de maille, l'état ferromagnétique correspondant à la maille la plus grande.

Nous sommes, d'autre part, en mesure d'affirmer, d'après les premiers résultats de diffraction neutronique, que l'état non ferromagnétique correspond à un ordre antiferromagnétique ([3]).

(*) Séance du 20 février 1961.

([1]) M. FALLOT, *Ann. Phys.*, 10, 1938, p. 291.

([2]) M. FALLOT et R. HOCART, *Revue scientifique*, 8, 1938, p. 498.

([3]) F. DE BERGEVIN, F. BERTAUT et G. ROULT, *Comptes rendus*, 252, 1961 (à paraître).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble* et *Temple University, Philadelphia, Pennsylvania.*)

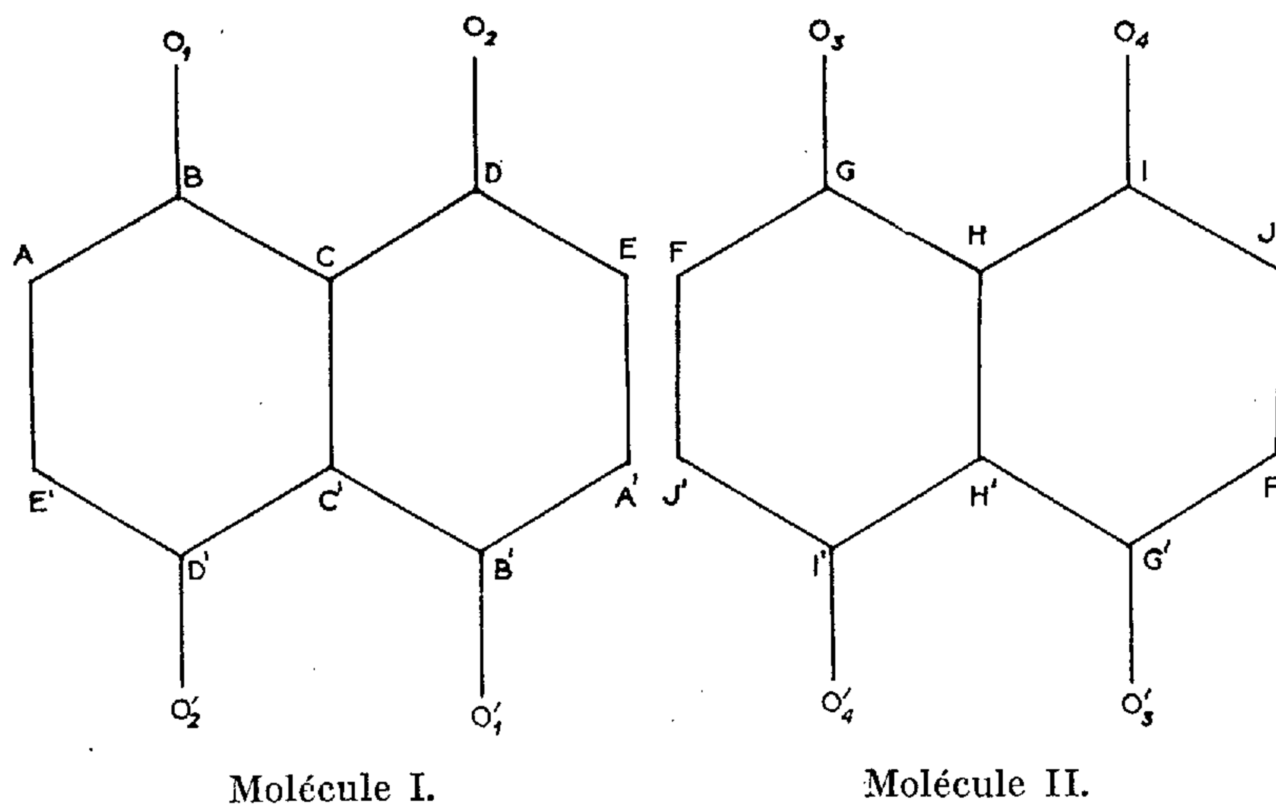
CHIMIE CRISTALLOGRAPHIQUE. — *Structure précise de la naphtazarine C.* Note (*) de Mme **Claudine Pascard-Billy**, présentée par M. Paul Pascal.

Introduction. — La structure de la forme cristalline C de la 5.8-dihydroxy 1.4-naphtoquinone (naphtazarine) a été résolue en 1958 ([1]). Le cristal monoclinique appartient au groupe spatial $P\,2_1/n$. La maille, dont les dimensions sont : $a = 7{,}91$ Å, $b = 7{,}32$ Å, $c = 14{,}04$ Å, $\beta = 96°\,35'$, contient quatre molécules, ces molécules sont placées aux centres de symétrie de la maille :

deux à 0, 0, 0 : 1/2, 1/2, 1/2;

deux à 1/2, 0, 0 : 0, 1/2, 1/2.

L'unité asymétrique contient donc deux demi-molécules (I et II), situées dans des plans parallèles, et tournées de 60° l'une par rapport à l'autre. La molécule de naphtazarine est centrosymétrique, et nous retrouvons les résultats précédemment établis lors de la résolution de la structure de la naphtazarine B ([2]).



Molécule I. Molécule II.

Les positions atomiques ont été précisées par la méthode des moindres carrés, à l'aide d'un calculateur I. B. M. 704. Tous les facteurs de structure observés jusqu'à $\sin \theta/\lambda = 0{,}65$ (1600 valeurs) ont été utilisés. Tous les atomes de l'unité asymétrique, sauf les atomes d'hydrogène, soient 10 atomes de carbone et 4 d'oxygène, ont été introduits. Le facteur R final est de 0,200, $\sigma(F_0) = 2{,}0\,e$. Les paramètres définitifs sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	Coefficient de température B.
A	−0,0540	0,1688	−0,1604	3,20
B	0,0406	0,2130	−0,0728	2,54
C	0,0464	0,0859	0,0081	2,26
D	0,1354	0,1245	0,0958	2,71
E	0,1400	−0,0068	0,1754	2,95
O_1	0,1236	0,3667	−0,0644	4,20
O_2	0,2243	0,2760	0,1164	3,75
F	0,6845	0,2380	0,0967	3,42
G	0,6102	0,2304	0,0022	2,74
H	0,5061	0,0737	−0,0340	2,18
I	0,4327	0,0633	−0,1274	2,60
J	0,3292	−0,0953	−0,1610	2,92
O_3	0,6279	0,3691	−0,0564	4,55
O_4	0,4440	0,1960	−0,1910	3,94

Les distances interatomiques sont représentées dans le tableau II :

TABLEAU II.

	Molécule I.	Molécule II.	Écart.	Écart-type.
AB(FG)	1,402 Å	1,389 Å	0,013 Å	0,0090 Å
BC(GH)	1,465	1,468	0,003	
CD(HI)	1,376	1,374	0,002	
DE(IJ)	1,471	1,467	0,004	
AE′(FJ′)	1,371	1,394	0,023	
CC′(HH′)	1,460	1,452	0,008	
$BO_1(GO_3)$	1,301	1,324	0,023	0,0085 Å
$DO_2(IO_4)$	1,327	1,330	0,003	

Les molécules I et II sont très semblables. Seules diffèrent sensiblement les longueurs des liaisons AE′ et FJ′ d'une part, et BO_1 et GO_3 d'autre part. Dans les deux cas, les carbones A et F, et les oxygènes O_1 et O_3, possèdent une forte agitation thermique. De plus, l'oxygène O_3 est situé à 3,11 Å de l'oxygène O'_1, et à 3,05 Å de l'oxygène O'_2 : cette disposition particulière pourrait expliquer la différence de longueur des liaisons.

Nous pouvons cependant déduire l'aspect moyen de la molécule de naphtazarine (*fig.* 1).

Le fait le plus frappant est la quasi-égalité des longueurs des liaisons $B—O_1$ et $D—O_2$, alors que les longueurs théoriques sont nettement différentes : 1,20 Å pour la liaison quinonique et 1,46 Å pour la liaison phénolique. Il y a, par conséquent, une très forte interaction entre les deux oxygènes par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène. Une répar-

tition statistique des molécules dans l'espace est à éliminer, la précision sur les distances étant suffisante et, de plus, le noyau de naphtalène ne possédant pas de plan de symétrie.

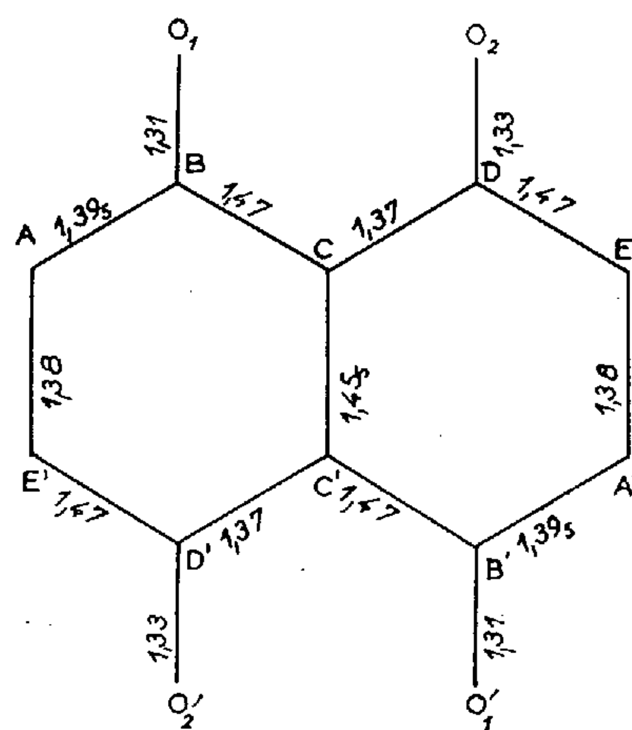


Fig. 1.

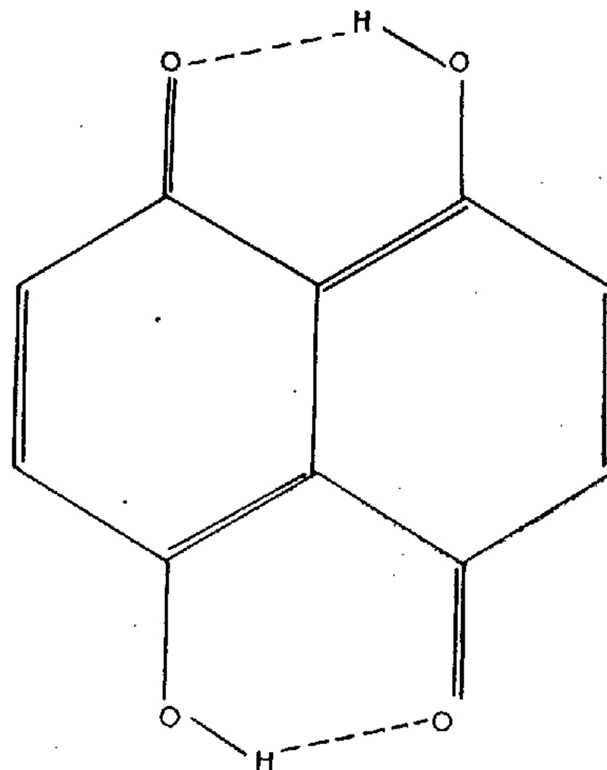


Fig. 2.

La répartition des longueurs des liaisons dans le noyau paraît donc en accord avec la formule représentée figure 2. AE' et CD sont évidemment des liaisons doubles, et BC, DE et CC' des liaisons simples.

La liaison carbone-carbone AB est plus courte qu'elle ne le devrait suivant la figure 2, mais la forte interaction des liaisons C=O et C—OH laisse penser qu'il doit y avoir transfert d'électrons, non seulement de O_1 vers O_2, mais encore de O_1 sur le noyau.

(*) Séance du 20 février 1961.

(¹) C. Billy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1019.

(²) C. Billy, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 887.

(Laboratoire de Chimie cristallographique, 1, rue V.-Cousin, Paris, 5e.)

GÉOLOGIE. — *La montagne de Tauch (Aude) et les chevauchements nord-pyrénéens.* Note (*) de M. **Pierre Charles de Graciansky**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les observations réunies au cours du lever d'une carte géologique détaillée mettent en évidence l'existence d'une surface de contact anormal sous le massif aptien et cénomanien de la montagne de Tauch, isolé à l'extrémité de la zone sous-pyrénéenne, en avant des chevauchements nord-pyrénéens.

La montagne de Tauch constitue l'un des points culminants des Corbières; elle s'élève sur la bordure sud du massif paléozoïque de Mouthoumet, au point où la bande cénomanienne (zone chevauchante « prépyrénéenne » de L. Bertrand), venue de Quillan, se termine à l'Est, et où les chevauchements nord-pyrénéens disparaissent sous les alluvions de la plaine de Tuchan, pour être relayés au Nord-Est par les charriages des Corbières orientales.

Stratigraphie. — Après l'identification récente du Jurassique supérieur et du Néocomien dans le « Jurassique moyen » et « l'Urgo-Aptien » des Pyrénées centrales et orientales ([1]), nous avons pu, en effet, nous-mêmes, caractériser le Séquanien, le Kimmeridgien, le Néocomien [laissant tout au plus 40 m pour l'Aptien ([2])], dans la zone de la chaîne Saint-Antoine-de-Galamus située au Sud immédiat de Tauch, à la limite nord des chevauchements nord-pyrénéens. Il importait alors de connaître l'âge véritable des 400 m de calcaires « urgoniens » du Tauch : nous avons daté l'ensemble de l'Aptien exclusivement, grâce à la présence constante d'Orbitolines du type *O. discoidea-conoidea* (Gras) inconnues avant l'Aptien dans le Crétacé des Corbières. Ce contraste montre que la montagne de Tauch et la chaîne Saint-Antoine-de-Galamus devaient correspondre à des unités stratigraphiques et paléogéographiques différentes.

Adossés à la masse aptienne précédemment décrite, les calcaires zoogènes et les marno-calcaires gréseux du Sud-Est de Tauch avaient été déjà datés du Cénomanien par L. Barrabé ([3]).

Or, au pied ouest de la montagne de Tauch, nous avons découvert un affleurement de marnes et de calcaires fort maltraités par la tectonique, que des fossiles paraissent dater du Sénonien (Santonien probable) : ainsi le moulage interne d'un gastéropode de grande taille, *Pleurotomaria* cf. *danica* (Leymerie) et un polypier, *Phyllosmilia complanata* (Goldfuss) ([4]), caractéristique du Santonien supérieur de Rennes-les-Bains (Aude) et de la zone à *Vaccinutes cornu vaccinum*, du Santonien supérieur provençal; en outre, cinq espèces de polypiers sont particulières à ce gisement ([5]), Brachiopodes, Rudistes, etc.

Description des structures. — La situation évidemment anormale de ces grandes lentilles sénoniennes, coincées sous l'Aptien et localement emballées

dans le Keuper, remet en question les relations structurales des masses crétacées de Tauch avec leur substratum paléozoïque et triasique.

Par ailleurs, les redoublements et les imbrications sont constants dans le Trias, où les marnes du Keuper contiennent une multitude d'épaves arrachées au Muschelkalk et à l'Infralias; nous y avons nous-mêmes trouvé une lentille de schistes gréseux du Carbonifère inférieur (2 km au Sud-Ouest de Tuchan).

Enfin le Sarrat de Taychou, petite butte située en contrebas à l'Ouest du Tauch, est couronné par un lambeau de dolomie dévonienne qui repose sur le Keuper par l'intermédiaire de ce qui paraît être un karst renversé à remplissage triasique.

Ces observations nouvelles accompagnées d'un lever très détaillé montrent à l'évidence que la masse principale aptienne et cénomanienne du Tauch est en position anormale.

Quoique fortement plissées, les masses crétacées du Tauch sont brusquement limitées à la base par une surface sensiblement horizontale qui tranche net, indifféremment, des structures et des accidents d'une tectonique antérieure. Ainsi la faille sub-verticale qui rapproche le Cénomanien de l'Aptien s'arrête à la surface du contact anormal basal et ne se prolonge, ni dans le Trias, ni dans le socle. Cette discordance sur un plan inférieur a été reconnue par M. Mattauer [6] qui en a résumé la disposition sous le nom de rabotage basal.

Interprétation tectonique. — Les structures de la montagne de Tauch peuvent s'interpréter aisément à la lumière des travaux approfondis de L. Barrabé dans la région. En particulier la nappe des Corbières orientales implique des mouvements d'ensemble des masses mésozoïques vers l'Ouest ou le Nord-Ouest, accompagnés de phénomènes complexes dans le détail; si le Trias basal est encore adhérent au socle, le Keuper gypseux et le Lias marneux ont favorisé des glissements différentiels des masses calcaires compétentes; les formations puissantes du Jurassique supérieur et de l'Aptien sont souvent en « avance tectonique » sur le Lias calcaire, non sans écaillages et duplicatures dans les formations intermédiaires. Dans le cas de la montagne de Tauch, aucun contact tectonique local n'aurait une signification privilégiée. Le Cénomanien, en continuité directe avec la zone prépyrénéenne, serait d'origine toute proche et en somme étranger à l'édifice.

Toutefois, s'il était démontré qu'une surface de discordance basale commune tranche Aptien et Cénomanien, une autre interprétation pourrait être soulevée : celle que les deux formations seraient issues d'une même zone paléogéographique, située à l'origine au Nord du bassin où s'est élaborée la chaîne Saint-Antoine-de-Galamus dont le chevauchement la recouvrirait actuellement. Ce point de vue rendrait compte des grandes différences entre les séries stratigraphiques respectives et expliquerait la dysharmonie brutale entre les structures du massif crétacé du Tauch et

celles de son substratum, difficilement imputable au seul effet mécanique dû au frottement (rabotage basal). Le bloc aptien et cénomanien pourrait peut-être avoir été cisaillé selon une faille plate, tranchant sub-horizontalement un ensemble déjà plissé et faillé. Le compartiment supérieur aurait ensuite glissé devant et sous le chevauchement frontal de Galamus, jusqu'à perdre toute connexion avec le compartiment inférieur où se prolongeraient les structures actuellement tronquées (7).

L'existence de failles plates liées à des accidents chevauchants majeurs semble être générale. Elle rappelle par exemple les « failles directes de poussée » de A. Bouroz (8) et l'interprétation qu'a donnée P. Fourmarier (9) des remarquables discordances angulaires visibles de part et d'autre des grands accidents cisaillants subhorizontaux, tardifs dans la tectogénèse du bassin de Namur, sous le charriage du Condroz.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) M. Castéras, M. Arnould, P. F. Burollet, B. Clavier et Ph. Dufaure, *Comptes rendus*, 243, 1948, p. 2104.

(2) L'interprétation stratigraphique de cette coupe a été établie par M. J. Cuvillier.

(3) L. Barrabé, *Carte géologique de la France au 1/80 000e*, *Feuille de Quillan*, 2e éd., 1938.

(4) Détermination Alloiteau-Beauvais.

(5) M. Beauvais, *Bull. Soc. géol. Fr.*, séance du 7 novembre 1960.

(6) Cité par A. Gabinaud, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences, Montpellier, 1960, inédit.

(7) F. Ellenberger a observé une autre échelle de telles dispositions, avec structures plissées, cisaillées subhorizontalement, au front des écailles de Saint-Chinian (Hérault) (renseignement oral).

(8) *Ann. Soc. géol. Nord*, 70, 1950, 1re livraison.

(9) *Prodrome d'une description géologique de la Belgique*, Liège, 1954.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

GÉOLOGIE. — *Contribution à l'application de la théorie de l'information à la stratigraphie.* Note (*) de M. **Claude Allègre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Nous allons supposer que le géologue a choisi [1] et [2] les méthodes stratigraphiques pour résoudre le problème du faciès.

1. Méthode de la redondance. — *a. Méthode générale.* — Soit une formation géologique dont on veut déterminer les conditions de genèse, c'est-à-dire la causalité. Il s'agit de connaître la cause la plus probable parmi les causes possibles a, b, c., ..., n.

Soit $p_0(a)$, $p_0(b)$, $p(i)$, $p(n)$ les probabilités *a priori* (c'est-à-dire avant notre propre étude) que a, b, ..., n soient des causes de nos observations.

Soit $L_1(a)$, $L_1(b)$, $L(i)$, $L_1(n)$ les probabilités relatives à a, b, ..., n obtenues grâce à nos propres études. Nous appellerons $L_1(i)$ fonction de vraisemblance de l'événement i par rapport à l'étude 1. Woodward a établi que la probabilité résultante $p(i)$ pouvait s'écrire [3]

$$p(i) = kp_0(i)\,L(i).$$

k étant une constante déterminée par la condition $\sum p(i) = 1$.

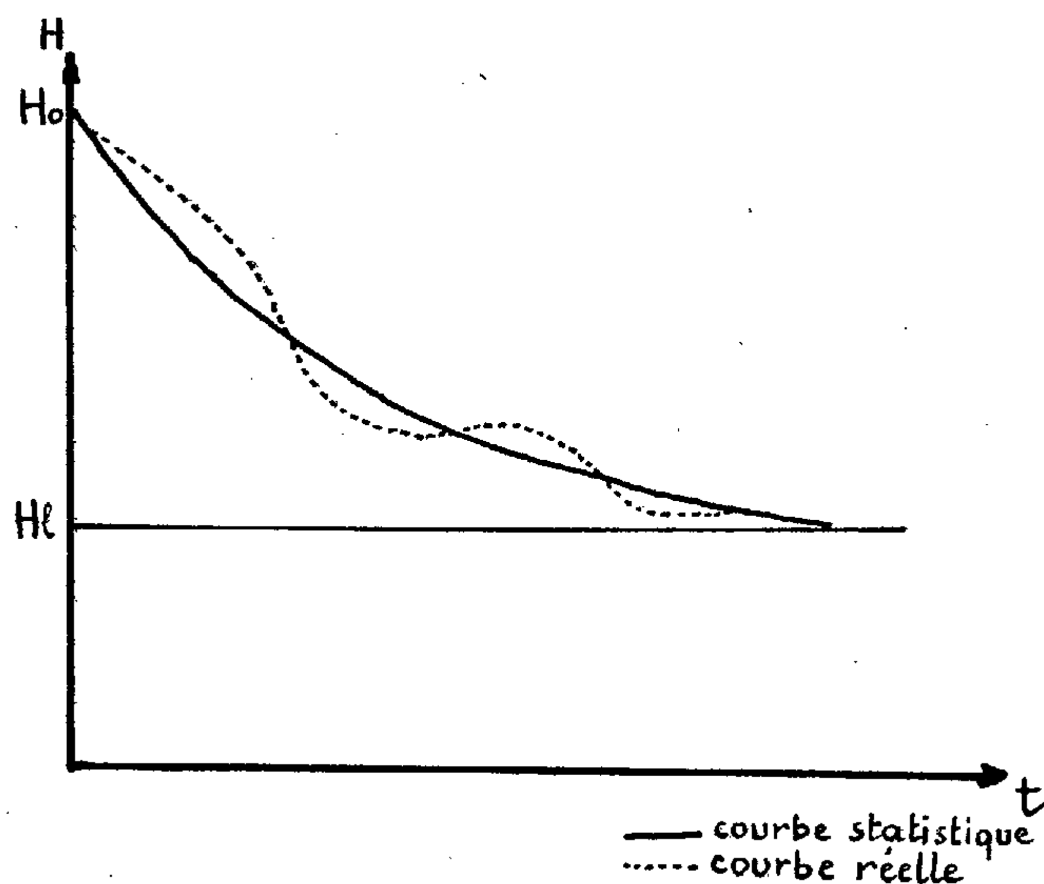
A condition que nos méthodes soient différentes de celles de nos prédécesseurs, c'est-à-dire que l'information ait subi des altérations différentes. Sinon il faut prendre $p_0(i) = 1/n$. Il va sans dire que si nous avons employé $1 \ldots 2 \ldots j \ldots k \ldots$ méthodes indépendantes donnant chacune une fonction de vraisemblance L chaque $p(i) = kp_0(i) \sum L_j(i)$ (le signe $\sum$ étendu aux j).

b. Application à la détermination des faciès. — D'une manière préalable à toute étude informationnelle il nous faut définir le « découpage » de l'information que nous désirons réceptionner. Devrons-nous nous contenter de trancher entre faciès continental, marin, ou lacustre ou bien pouvons-nous rechercher des distinctions de faciès plus fines? L'étude de la capacité d'information d'un terrain précède donc tout calcul [1].

Ceci étant nous pouvons admettre que les « bruits » et « perturbations » ayant altéré les codes paléontologiques et pétrographiques sont indépendants au point de vue informationnel bien que produits par des phénomènes géologiques communs [1]. La formule de Woodward est donc appliquable.

a. Règle de détermination d'un faciès. — La probabilité de présence d'un faciès est proportionnelle au produit de la probabilité *a priori* relative à la présence de ce faciès par les fonctions de vraisemblance paléontologique et pétrographique.

b. Détermination de p_0, L_1, L_2. — La probabilité de présence *a priori* (p_0) sera déterminée en fonction des conditions paléogéographiques régionales. Si celles-ci sont jugées inconnues on prendra $p_0(i) = 1/n$ pour tous les faciès. La fonction de vraisemblance paléontologique (L_1) devra être déterminée en tenant compte des remarques suivantes. Les divers fossiles présents dans un faciès ne sont pas des variables indépendantes entre elles de celui-ci. La valeur d'un fossile s'exprime par la « densité de présence »; celle-ci est liée à la densité initiale par une relation très simple dans laquelle intervient le facteur de bruit ([1]). Le calcul de la fonction de vraisemblance pétrographique semble à première vue plus aisé mais un écueil méthodologique est à éviter. Il ne faut en aucun cas « cumuler » des « observations » dont les informations sont contenues partiellement les unes dans les autres.



Ceci est le principe d'indépendance, en accord avec le principe de méthodologie scalaire de M. L. Glangeaud ([3]). Ainsi une observation structurologique du type critère de polarité pourra être considérée comme indépendante d'une observation minéralogique; cette dernière par contre ne peut se cumuler avec l'information chimique. Un choix sera alors nécessaire.

c. Calcul pratique. — On peut admettre qu'une « indépendance » existe entre la structurologie à l'échelle de la roche et la composition chimique ou minéralogique de celle-ci. La fonction de vraisemblance pétrographique se scinde donc en deux, l'une structurale (L_2), l'autre de composition (L_3).

Nous aurons donc pour chaque hypothèse de faciès i ($i = a, b \ldots, n$) :

$$p(i) \doteq p_0(i)\, L_1(i)\, L_2(i)\, L_3(i).$$

Il est alors possible de calculer l'indétermination (ou information) du problème *a priori*. $H = \sum - p_0(i) \operatorname{Log} p_0(i)$ (somme étendue à $i = a, b, \ldots, n$). Et de même l'indétermination finale $H = \sum - p(i) \operatorname{Log} p_0(i)$.

On déduira alors $H_0 - H = I$. I étant le gain d'information qu'on a obtenu. De plus nous pouvons décomposer chaque méthode en « techniques indépendantes ». Soit t le nombre de techniques utilisées. Si l'on trace la courbe $H = f(t)$ celle-ci devient rapidement asymptote à une horizontale (*fig.* 1) d'ordonnée Hl. Hl est l'indétermination inhérente au faciès considéré que l'on ne pourra franchir par les méthodes stratigraphiques.

2. Seconde méthode d'analyse faciologique. Représentation indicielle. Recodage. — Pour caractériser et classer les faciès, pour les analyser aussi, une méthode de plus en plus répandue est l'emploi d'indices dits caractéristiques. Une telle opération est un recodage du message géologique. Un indice nous paraît avoir été négligé jusqu'à présent : la quantité d'information $H = \sum - f_i \log f_i$ (f_i étant les fréquences des différentes classes d'information de même « adresse »).

Dans cet esprit, les f seront : pour l'information chimique les proportions des divers éléments; pour l'information paléontologique, les proportions des diverses espèces; pour l'information granulométrique (exemple d'information structurologique), les proportions des divers quartiles. Ainsi rapporté à un trièdre H_i, H_p, H_0, à chaque faciès correspondra un vecteur. L'expression mathématique des divers faciès ainsi obtenue complète dans une certaine mesure les études faites dans ce sens par M. A, Rivière [4].

3. Analyse informationnelle des séquences. — *a. Méthode de la redondance.* — Chaque faciès est « calculé » par la méthode 1. Certains faciès auront une grande probabilité de présence (faciès repères), d'autres en auront une très faible (faciès douteux). On considère alors la succession des faciès du point de vue de la paléogéographie. Ou bien cette dernière analyse est satisfaisante ou bien elle permet de déceler des hiatus anormaux. Dans ce dernier cas on refera le calcul des faciès douteux en reconsidérant les probabilités *a priori* à l'aide des faciès repères. Si malgré tout une discontinuité subsiste elle sera imputable à l'existence d'une lacune. La présence de celle-ci admise, il faudra réexaminer alors la séquence.

b. Méthode des vecteurs de faciès. — Le principe est identique au cas précédent. On établira des « gradients paléogéographiques limites » (l) tel que si $|\vec{V} - \vec{V}'| > \mathring{l}$, ($\vec{V}$ et $\vec{V}'$ étant les vecteurs représentant deux faciès consécutifs), il faudra admettre une discontinuité importante.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) C. Allègre, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3016.

(2) L. Brillouin, *La Science et la Théorie de l'Information*, Masson, Paris, 1959.

(3) L. Glangeaud, *L'Encyclopédie*, (Larousse), p. 15 et suivante.

(4) A. Rivière, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2628.

(5) Woodward, *Probabilité, Analyse fréquentielle, Information, Théorie du Radar*, Eyrolles, Paris.

(*Laboratoire de Géologie, E. N. S.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la découverte d'un Dévonien à plantes au Sud-Ouest de Licq-Atherey (Basses-Pyrénées).* Note (*) de M. **Gonzague Dubar** et Mlle **Dorothée Le Maitre**, présentée par M. Gaston Delépine.

La partie Sud-Ouest de la feuille géologique de Mauléon au 80 000e porte des bandes discontinues de terrains rapportés au Carbonifère inférieur (Dinantien) et supérieur. Depuis la publication de cette carte, le Dévonien supérieur a été reconnu dans la vallée du Lauribar ([1]), ([2]), ([3]), puis, tout récemment, dans les quartzites du Gave de Larrau ([4]). Nous traiterons ici uniquement — dans la partie orientale de ces terrains —, des formations schisto-gréseuses encore rapportées au Carbonifère et situées aux environs de Licq-Atherey où le Saison les traverse : au Nord-Ouest s'étend le massif secondaire des Arbailles; au Sud, le massif d'Igounce dont les formations détritiques ont été réparties entre le Permien, le Trias et le Crétacé par M. Castéras.

Une coupe levée au Sud-Ouest de Licq-Atherey sur le chemin qui monte vers Uruta et Etcheber, montre un ensemble de terrains inclinés ordinairement vers l'Est. De ces terrains, ceux qui paraissent les plus récents, affleurent aux abords immédiats de Licq-Atherey.

Les formations rencontrées sont les suivantes :

1. Grès argileux micacés assez tendres et schistes gréseux micacés, noirs en profondeur. Ils ont livré des débris de plantes parmi lesquels nous avons reconnu : *Asterocalamites, Archæopteris* cf. *rœmeriana* Goëppert. Ce dernier genre et espèce indique un Dévonien supérieur certain.

2. Sous ces grès et schistes sont des schistes à nodules siliceux, noirs, durs, dispersés dans la roche avec, localement, de petits lits de lydienne noire. Les nodules ont fourni : de petits Lamellibranches dont cf. *Ctenodonta*, des rameaux fertiles avec feuilles lancéolées et graine terminale de *Eospermatopteris* (= Aneurophyton ?) ([5]).

3. Au sommet de la colline, des schistes et grès, les plus inférieurs de la coupe, ne nous ont pas encore livré de fossiles.

Dans le haut de la pente, une formation détritique grossière, subhorizontale, formée d'un poudingue siliceux et de quartzite, semble indépendante de la série stratigraphique que nous venons de décrire.

Ainsi, nous retrouvons, dans la vallée du Saison, un Dévonien supérieur qui aurait quelque ressemblance avec celui de la vallée du Lauribar ([1]). Là, au contact du massif secondaire des Arbailles sont des grès, quartzites et quelques schistes à *Cytrospirifer verneuili* qui recouvrent, au Sud, des schistes et calcaires griottes puis des lydiennes carbonifères et des schistes viséens et namuriens à Goniatites surmontés eux-mêmes de calcaire namurien.

Aux grès et quartzites de la formation du Lauribar correspondraient les quartzites du Nord de Licq que nous n'avons pas étudiés (6). Le premier niveau de schistes du Lauribar se continuerait dans les schistes à nodules et les grès et schistes à plantes de Licq-Atherey (termes 2 et 1 de notre coupe); les calcaires namuriens correspondraient à ceux qui affleurent au Sud de Licq. Reste à trouver entre les grès à plantes et les calcaires namuriens de Licq, la série des schistes à Goniatites du Lauribar.

Conclusions. — Au point de vue *stratigraphique* un fait est maintenant acquis : la présence certaine du Dévonien supérieur représenté, dans les environs de Licq-Atherey, par un faciès gréseux à plantes et, peut-être aussi celle du Dévonien moyen terminal : schistes à nodules. En effet, le genre *Eospermatopteris* apparaît au Dévonien moyen et subsiste dans le Dévonien supérieur.

Au point de vue *paléontologique*, deux remarques s'imposent :

1. Le genre *Archæopteris* bien connu dans le Dévonien supérieur d'Angleterre, Belgique, Allemagne, Russie, Chine, États-Unis et Canada, était presque totalement inconnu en France. Seulement quelques pinnules trouvées dans le grès Givétien de Caffiers (Nord de la France : Boulonnais) pourraient, d'après P. Corsin, se rapporter à un *Archæopteris* (7). Ce genre est maintenant connu avec certitude dans les Basses-Pyrénées.

D'ailleurs, *Archæopteris rœmeriana* de Licq-Atherey n'est pas la seule espèce de ce genre présente dans la région pyrénéenne. Dans un envoi que P. Lamare nous fit avant 1940 à fin de détermination, nous avons retrouvé dans des schistes bleus foncés provenant du col 483, près de Casamayou, à 2 km au Nord de Banca (région de Saint-Jean-Pied-de-Port : vallée des Aldudes), une grande quantité de pinnules d'*Archæopteris hibernica* Forbes, espèce localisée, tout comme *A. rœmeriana* dans le Dévonien supérieur. Et ceci est un deuxième résultat stratigraphique : le Dévonien supérieur, sous le faciès schistes à *Archæopteris*, existe au Nord de Banca.

La présence du genre *Archæopteris* se trouve donc établie désormais en deux points précis des Basses-Pyrénées.

2. La découverte d'*Eospermatopteris* avec rameau fertile se révèle intéressante. Cette fougère Ptéridospermée était également inconnue en France. Un genre très voisin *Aneurophyton* a été signalé dans le grès Givétien de Caffiers : *Aneurophyton germanicum*; mais ce genre et espèce n'y sont connus que par des axes dichotomiques et sporanges isolés (7).

Ces résultats stratigraphiques et paléontologiques nous ont paru d'un intérêt suffisant pour être consignés ici.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) J. W. Laverdière, *Mém. Soc. géol. du Nord*, 10, n° 2, 1930.

(2) G. Dubar et J. W. Laverdière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 28, 1928, p. 395.

(3) P. Lamare, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 27, fasc. 4, n° 29, 1948.

(4) M. CASTERAS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1042.
(5) M. le Professeur Corsin a bien voulu confirmer et préciser nos déterminations.
(6) M. Casteras vient de signaler *Cyrtospirifer verneuili* et autres fossiles dans de tels quartzites en amont de Licq, sur le Gave de Larrau.
(7) P. CORSIN, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 600.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté libre des Sciences, Lille.*)

SÉISMOLOGIE. — *Sur la structure générale de la croûte terrestre en Europe occidentale.* Note (*) de M. **Mansur Ahmed Choudhury**, présentée par M. Jean Coulomb.

Depuis la découverte par Conrad de la phase P* (ou Pb) il a été généralement admis que la croûte terrestre en Europe se composait de deux couches distinctes principales; dans l'une, la vitesse des ondes serait la même que dans le granite; dans l'autre, elle correspondrait à la vitesse dans le basalte. L'avis des séismologues est actuellement partagé sur cette conception de la structure de la croûte.

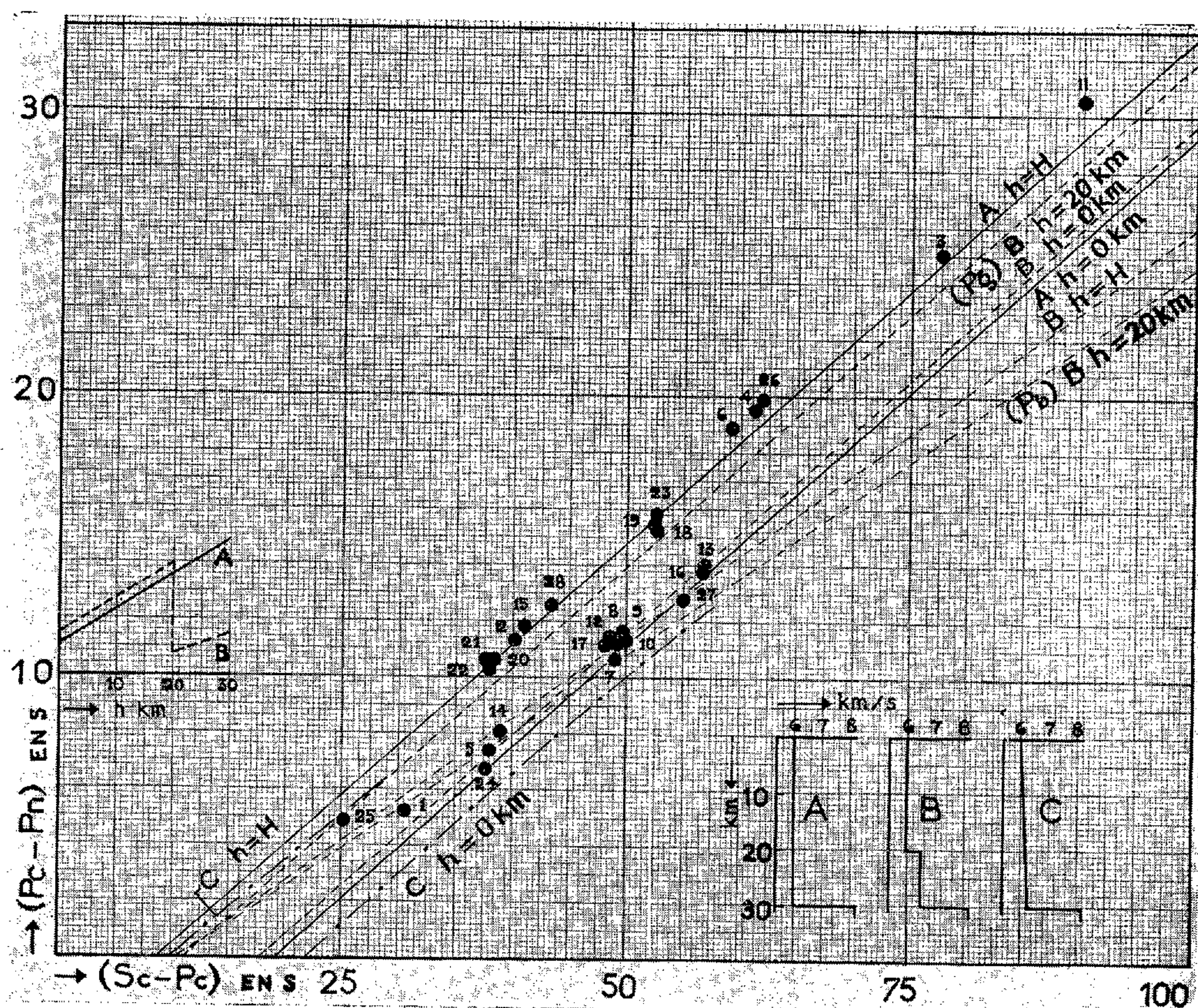
Les expériences séismologiques par grandes explosions ont fourni des données très cohérentes sur la vitesse des ondes réfractées soit à la base des sédiments (Pg, Sg), soit à la base de la croûte (Pn, Sn). En ce qui concerne les ondes réfractées Pb ou Sb, les valeurs avancées pour les vitesses de propagation sont beaucoup plus dispersées. Plusieurs auteurs vont jusqu'à nier l'existence de ces phases. En Europe, les résultats de plusieurs expériences ont donné lieu à des interprétations différentes.

L'interprétation des séismes proches en vue d'étudier la structure de la croûte en Europe, basée sur la détermination des hodochrones et sur l'étude des amplitudes correspondant aux différentes phases caractéristiques de la croûte, a souvent conduit à des erreurs, tout d'abord faute d'un réseau serré de stations séismologiques qui aurait permis de bien déterminer les inconnues, en second lieu par suite de la faible sensibilité des séismographes qui n'ont pas toujours enregistré le début des ondes Pn.

Or, sans faire aucune hypothèse, il est presque toujours possible, dans les séismes proches d'Europe étudiés au-delà de la distance critique, d'identifier les phases Pn, P directe et S directe (j'utilise les symboles Pc et Sc pour les deux dernières, c indiquant les ondes propagées uniquement dans la croûte). Parfois, on peut également identifier sans peine la phase Sn; mais ces cas sont très peu nombreux. En général, l'amplitude des ondes Sn reste du même ordre de grandeur que l'amplitude des ondes qui suivent la phase Pc. Sur les enregistrements de la station séismologique de Garchy (Centre d'Études géophysiques du C. N. R. S.), les trois premières phases sont en général très nettes et l'on peut définir leur début à une fraction de seconde près.

La méthode que je propose pour étudier la structure de la croûte en Europe occidentale comporte l'utilisation des ondes Pn, Pc et Sc. Soient $\mathrm{Pc} - \mathrm{Pn} = f(\mathrm{H}, h, \Delta)$ et $\mathrm{Sc} - \mathrm{Pc} = g(h, \Delta)$, où H est l'épaisseur totale de la croûte, h la profondeur du foyer dans la croûte et Δ la distance épicentrale. On peut écrire $\mathrm{Pc} - \mathrm{Pn} = \mathrm{F}\{\mathrm{H}, h, (\mathrm{Sc} - \mathrm{Pc})\}$. Les valeurs numériques de la fonction F ont été calculées dans trois hypothèses sur la structure de la croûte, savoir : Modèle A, vitesse constante jusqu'à la

discontinuité de Mohorovičić; Modèle B, présence d'une discontinuité de vitesse à l'intérieur de la croûte; Modèle C, augmentation linéaire de la vitesse. Les courbes représentant la fonction F dans la figure ont été calculées à partir des valeurs suivantes : Modèle A, vitesse des ondes longitudinales Vp = 6,0 km/s; Modèle B, Vp = 6,0 jusqu'à 20 km et 6,5 au-delà; Modèle C, Vp = 6,0 à la base des sédiments et 6,2 à la base de



1, lac du Bourget; 2, île d'Oléron; 3, au large de la Catalogne; 4, Basses-Pyrénées; 5, effondrement de Roncourt; 6, au large de la Vendée; 7, au large de la Camargue; 8, vallée de l'Ubaye; 9, vallée de l'Ubaye; 10, vallée de l'Ubaye; 11, Alpes de Vénétie; 12, vallée de l'Ubaye; 13, explosion en mer (Belgique); 14, Savoie, France; 15, Alsace; 16, explosion en mer (Belgique); 17, Alpes Bernoises; 18, Zollernalb; 19, Zollernalb; 20, Bas-Rhin; 21, Bas-Rhin; 22, Jura Alsacien; 23, frontière Pays-Bas-Belgique; 24, ?; 25, région de Bourg (Ain); 26, Pyrénées; 27, Apennins Etrusques; 28, Alpes Bernoises.

la croûte. En outre, dans tous les cas : Vp/Vs = 1,743 dans la croûte, d'après la moyenne des valeurs obtenues par les grandes explosions; vitesse des ondes Pn = 8,2 km/s; épaisseur totale de la croûte en négligeant les sédiments H = 30 km. Les différentes courbes correspondent aux profondeurs de foyer suivantes : Modèle A, $h = 0$ et $h = \mathrm{H}$; Modèle B, $h = 0$, $h = \mathrm{H}$ et deux courbes $h = 20$ km [le foyer étant supposé dans la couche à vitesse 6,0 km/s pour la courbe supérieure indiquée (Pg) B et

dans la couche à vitesse 6,5 km/s pour la courbe inférieure indiquée (Pb) B]; Modèle C, $h = 0$ et $h = H$. Dans cette dernière hypothèse Pc cesse d'exister, pour $h = 0$, à partir de $\Delta = 468$ km (ou Sc — Pc = 58 s) et, pour $h = H$, à partir de la moitié de ces valeurs.

La figure montre les données relatives à 28 séismes enregistrés à Garchy et dont les régions épicentrales sont indiquées en légende. Pour qu'un modèle représente la vraie structure de la croûte, il faut que tous les points du graphique restent à l'intérieur des courbes limites correspondant aux valeurs minimales et maximales de Pc — Pn. En outre, pour le Modèle B, aucun point ne doit se trouver entre les courbes B, $h = 0$ et B, $h = H$ pour Sc — Pc > 55 s. Le petit croquis en bas et à gauche de la figure montre, pour les Modèles A et B, la variation de Pc — Pn en fonction de h; ces courbes correspondent à Sc — Pc = 50 s.

Pour les valeurs admises dans le calcul de la fonction F, il est évident que le Modèle C est à écarter, car, contrairement aux observations, Pc n'existerait pas aux grandes distances. *A priori*, c'est le Modèle A qui encadre le mieux les données. Le Modèle B pourrait aussi satisfaire à cette condition dans l'hypothèse où l'épaisseur de la deuxième couche serait réduite de 5 km environ. Dans ce cas, tous les foyers correspondant aux points situés près de la courbe (Pg) B devraient se trouver dans la première couche et, par conséquent, les phases Pb et Sb devraient exister. Mais un examen détaillé des enregistrements n'indique dans aucun cas l'existence de ces phases aux heures où elles devraient arriver. Les trois séismes artificiels n°s 5, 13 et 16 ne montrent pas non plus les phases Pb et Sb.

Il serait possible, dans toutes les hypothèses examinées, de mieux encadrer les observations par les courbes limites en changeant les valeurs des vitesses et la valeur de Vp/Vs, mais cela n'entraînerait pas de changement dans les conclusions suivantes.

Conclusions. — 1. Le Modèle A seul explique l'ensemble des données;

2. L'origine de presque tous les séismes se trouve soit dans la partie supérieure de la croûte, soit dans la partie inférieure de celle-ci;

3. Tous les séismes alpins étudiés, sauf les n°s 11 et 28, ont leur foyer dans la partie supérieure de la croûte.

(*) Séance du 20 février 1961.

(*Institut de Physique du Globe, Paris.*)

RADIOÉLECTRICITÉ NATURELLE. — *Variations diurnes et cycliques de l'intensité des bruits radioélectriques naturels de très basses fréquences.* Note (*) de M. **Claude Renard**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les bruits radioélectriques naturels de très basses fréquences tels que le « souffle » et le « chœur de l'aube » (1), (2) sont enregistrés presque quotidiennement à Kerguelen (latitude géomagnétique 57° 2′ Sud). Leur intensité auditive est évaluée dans une échelle de 0 à 6 en distinguant chaque phénomène même lors des mélanges. Une étude statistique de ces intensités portant sur la période s'étendant de mai 1959 à mai 1960 a été faite. Elle met nettement en évidence une variation diurne pour le « chœur de l'aube » [G. M. Allcock (3)] et une autre pour le « souffle ». Sur les figures 1 et 3 l'intensité relative de chaque phénomène est portée en ordonnées, et l'échelle des abscisses est exprimée en temps moyen local (TML).

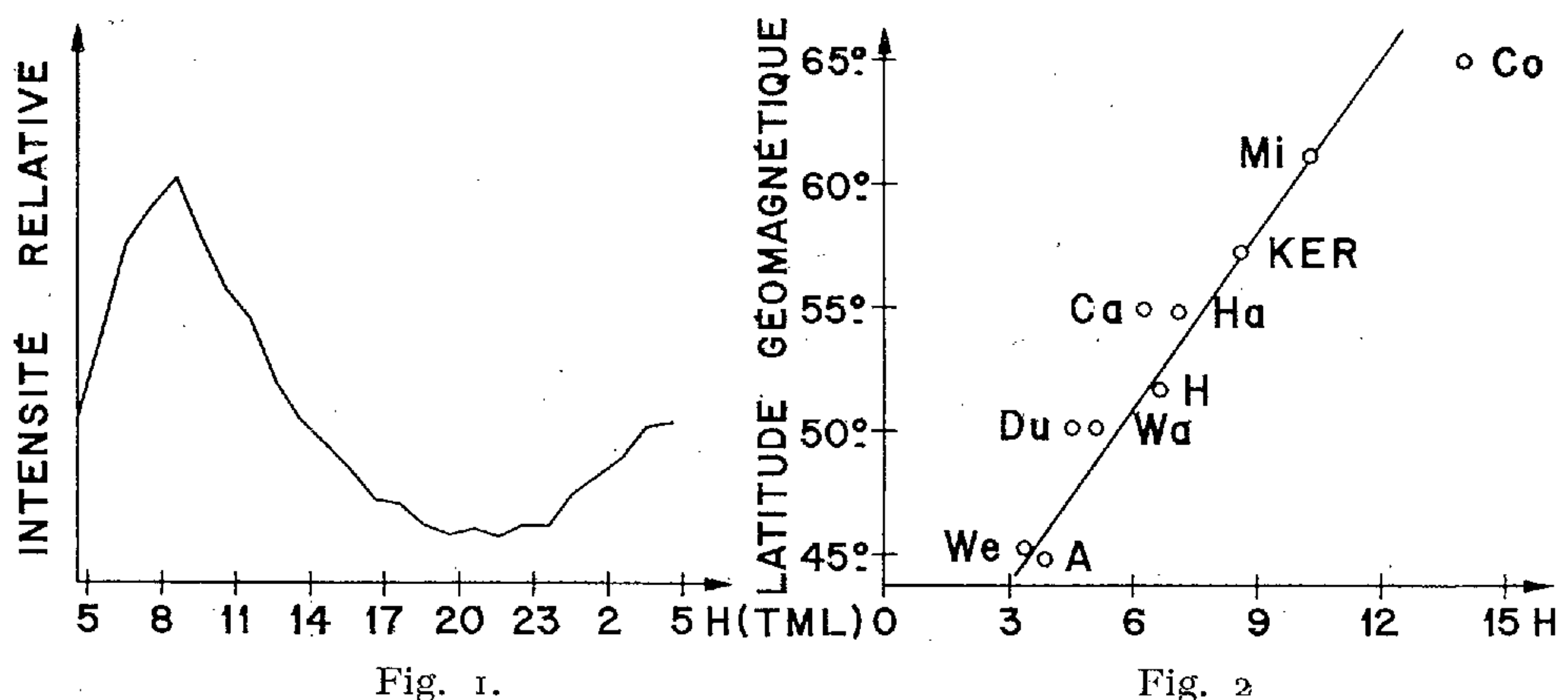


Fig. 1. Fig. 2

Fig. 1. — Variation diurne de l'intensité du « chœur de l'aube » en fonction du temps moyen local.

Fig. 2. — Heures en temps moyen local des maximums d'intensité du « chœur de l'aube » en fonction de la latitude géomagnétique. Le maximum de Kerguelen a été porté sur ce graphique tiré de l'article de Crouchley et Brice.

A, Adélaïde (Austr.); Ca, Cambridge (G. B.); Co, College (Alaska); Du, Dunedin (N. Z.); H, Hobart (Austr.); Ha, Hanover (E. U.); Ker, Kerguelen (F.); Mi, Ile Macquarie (Austr.); Wa, Washington (E. U.); We, Wellington (N. Z.).

La variation d'intensité du « chœur de l'aube » (*fig.* 1) présente un seul maximum à 8 h 40 m TML. La figure 2 montre que ce maximum correspond exactement à l'heure prévue pour la latitude de Kerguelen par J. Crouchley et N. M. Brice en 1959 (4). Cette variation est similaire à celle observée à Macquarie (latitude géomagnétique 61° 1′ Sud), c'est-à-dire qu'elle ne présente pas le deuxième petit renforcement du début de la nuit qu'on note à Hobart (latitude géomagnétique 51° 7′ Sud) et surtout à Adélaïde (latitude géomagnétique 44° 9′ Sud). Il faut cependant remarquer que

le « chœur de l'aube » est reçu parfois en début de nuit (vers 19 h TML) et au milieu de la nuit (vers 2 à 3 h TML). Ces réceptions sont parfaitement synchrones des apparitions d'aurores flamboyantes au zénith de la station. L'enregistrement photométrique du ciel sur la raie 3914 Å (N_2^+) accuse alors une série de pics. Néanmoins, ces sursauts temporaires d'intensité du « chœur » n'apparaissent pas dans la courbe statistique de la variation diurne.

Le « souffle » qui est d'ailleurs souvent associé à une propagation exceptionnelle des échos de « sifflements » [L. R. O. Storey ([5])], a son intensité diurne représentée par la figure 3. La courbe montre deux maximums bien distincts : le premier à 9 h TML (période où le « souffle » peut être mélangé au « chœur de l'aube ») et le second à 21 h 40 m TML (période où il est

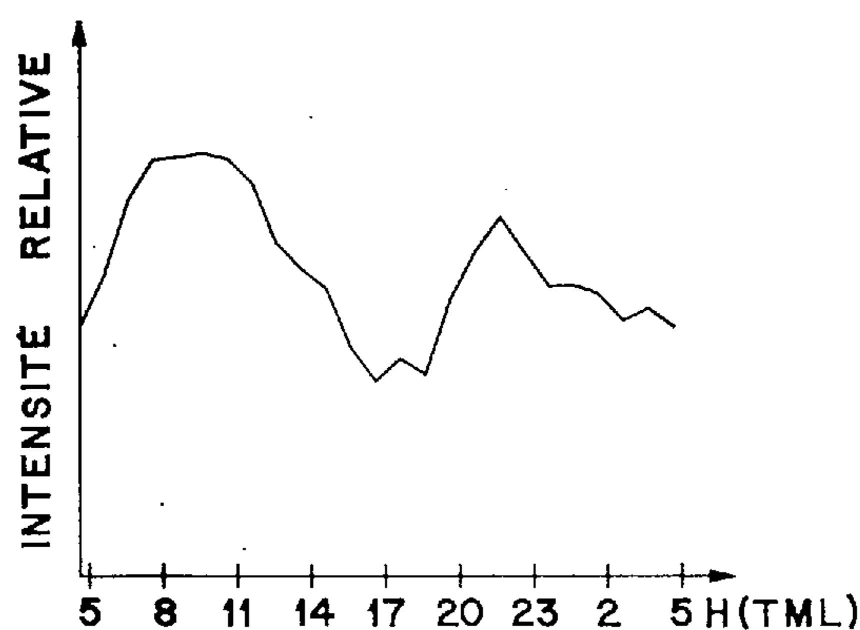


Fig. 3. — Variation diurne de l'intensité du « souffle » en fonction du temps moyen local.

quelquefois accompagné de « sifflements à échos »). Cette variation diurne ne semble jamais avoir été signalée sauf par G. A. Ellis ([6]) qui l'a relatée d'une façon indirecte.

Aucune influence saisonnière n'est constatée sur l'heure des maximums d'intensité des deux phénomènes, ce qui semble indiquer que le mécanisme de production est lié à la Terre. Il s'agirait peut-être de fuites intermittentes vers la Terre de corpuscules provenant des « cornes » de la zone externe de Van Allen, expliquant ainsi la latitude géomagnétique privilégiée de 63° par calme magnétique ([4]) pour la réception du « chœur de l'aube ». Le déplacement plus ou moins important de ces « cornes » vers les basses latitudes lors des perturbations pourrait expliquer les différentes allures, suivant la latitude géomagnétique, des courbes de corrélation de l'intensité du « chœur de l'aube » avec l'indice d'activité magnétique K_p [J. Crouchley et N. M. Brice ([4])]. Ce mécanisme n'est d'ailleurs pas incompatible avec les hypothèses sur la création des bruits de très basses fréquences par des corpuscules électrisés proposées par différents auteurs tels que R. M. Gallet et R. A. Helliwell ([1]) et que W. B. Murcray et J. H. Pope ([2]). L'expérience semble confirmer l'hypothèse de R. M. Gallet ([7]) envisageant une véritable

amplification sélective dans le plasma exosphérique similaire à celle qui se produit dans les tubes à ondes progressives. C'est en effet la seule qui permet également d'expliquer les réceptions assez fréquentes d'éléments du « chœur » née d'une décharge atmosphérique.

D'autre part, la recherche d'une variation cyclique à longue durée de l'intensité journalière du « chœur de l'aube » et du « souffle » donne une période assez imprécise de l'ordre de 31 jours, ce qui ne semble pas indiquer non plus une influence directe du Soleil.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) R. M. Gallet et R. A. Helliwell, *Journal of Research of the National Bureau of Standards, D. Radio propagation fol.*, 63 D, n° 1, juillet-août 1959, p. 21.

(2) W. B. Murcray et J. H. Pope, *J. Geophys. Res.*, 65, n° 11, novembre 1960, p. 3569.

(3) G. M. Allcock, *Austr. J. Phys.*, 10, n° 2, 1957, p. 286.

(4) J. Crouchley et N. M. Brice, *Planetary and Space Science*, 2, n° 4, août 1960, p. 238.

(5) L. R. O. Storey, *Trans. Roy. Soc. London*, A 908, 246, juillet 1953.

(6) G. R. A. Ellis, *Low Frequency Electromagnetic radiation associated with magnetic disturbances*, Rapport présenté au Congrès de Londres, 1960.

(7) R. M. Gallet, *Proc. I. R. E.*, février 1959, p. 211.

(*Terres Australes et Antarctiques Françaises.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Os des membres de* Dolichopithecus, *Singe fossile du Pliocène du Roussillon.* Note (*) de Mme **Renée V. Gabis**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les os des membres du *Dolichopithecus ruscinensis* ne sont pas ceux d'un singe apparenté aux Macaques. Ils présentent des affinités étroites avec les os des singes quadrupèdes terrestres du genre *Papio.*

Le genre *Dolichopithecus* Depéret est représenté en France par l'espèce *ruscinensis* découverte dans le Pliocène ancien du Roussillon, et par l'espèce *arvernensis* trouvée dans le Villafranchien de Senèze (Haute-Loire).

Deperet [1] a décrit en 1890 l'ensemble des restes fossiles du *Dolichopithecus ruscinensis.* Par son crâne et la forme allongée de son museau, par ses molaires, ce singe rappellerait les Semnopithèques. Ses membres, au contraire, d'après cet auteur, se rapprocheraient des membres raccourcis des Macaques.

Nous avons repris l'étude des os des membres du *Dolichopithecus ruscinensis*, qui se trouvent actuellement au Muséum National d'Histoire naturelle.

Humérus. — L'os fossile est plus grand que la plupart des humérus de Cynomorphes actuels. Sa taille est voisine de celle des grands *Papio.* C'est un os robuste, massif. Par ce caractère il se rapproche bien des types à locomotion mixte, à la fois arboricole et terrestre, comme les Macaques, mais aussi des types à locomotion quadrupède terrestre exclusifs.

En examinant l'humérus dans son détail nous pouvons faire les remarques suivantes :

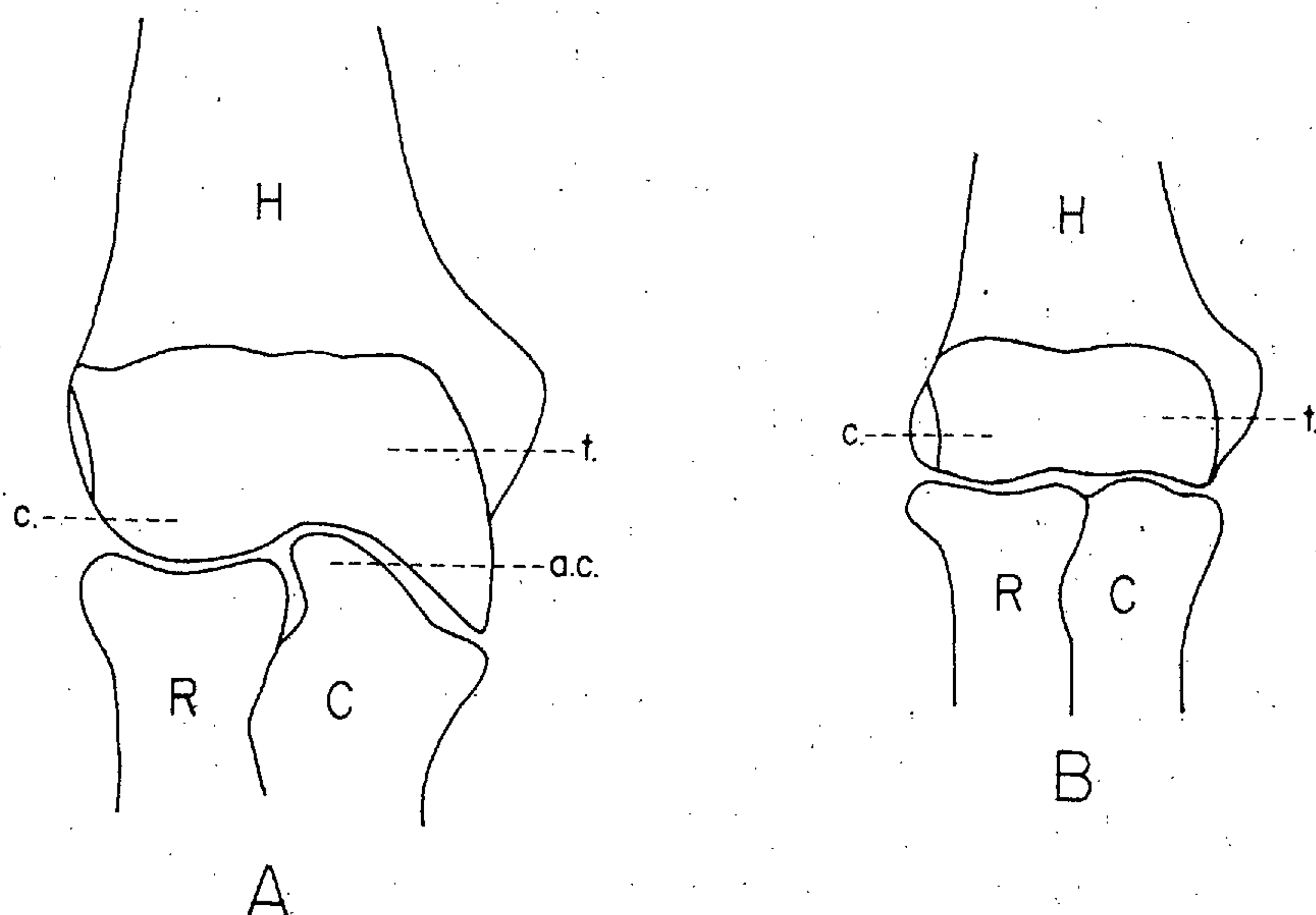
— Le relief musculaire, d'un façon générale, est beaucoup moins accusé que chez les Macaques.

— La crête supinatrice est bien indiquée mais l'aplatissement du bord externe est très léger. Nous n'avons pas de crête recourbée vers l'avant comme c'est le cas chez les Macaques.

— La trochlée se caractérise par une lèvre interne extrêmement saillante, oblique de haut en bas et de l'extérieur vers l'intérieur, descendant très nettement plus bas que le condyle. Nous retrouvons une disposition identique sur l'humérus des singes à locomotion quadrupède terrestre. Lorsque nous articulons l'humérus avec le radius et le cubitus, nous voyons que cette lèvre interne très descendante vient s'appliquer contre la partie inférieure de la grande cavité sigmoïde du cubitus, elle-même très inclinée vers le bas. Nous avons donc là une sorte d'emboîtement de l'humérus et du cubitus, qui permet une plus grande stabilité de la colonne de soutien que constitue le membre antérieur du type quadrupède terrestre (*fig.*).

Cubitus. — L'état très fragmentaire des deux os que nous possédons ne nous permet pas d'analyser en détail cet os. Voici les quelques remarques que nous pouvons faire sur l'allure générale et les parties intactes.

Lorsqu'on regarde le cubitus de *Dolichopithecus* en vue latérale, on constate que la diaphyse est rectiligne, et qu'il y a un léger rejet en arrière de la tête articulaire. Cette disposition se retrouve sur le cubitus des Cynocéphales. Chez les Macaques, au contraire, à une diaphyse droite s'associe une inclinaison vers l'avant de la portion proximale de l'os au niveau des surfaces articulaires.



Surfaces articulaires du coude.

A. Type quadrupède terrestre; B. Type arboricole.
H, humérus; R, radius; C, cubitus; c, condyle; tr, trochlée; a. c., apophyse coronoïde.

Nous remarquons aussi que le relief musculaire des cubitus de Macaques, et notamment du *Macacus sylvanus* auquel *Dolichopithecus* a été comparé, est infiniment plus accusé que celui de l'os fossile. Ce relief est très semblable à celui rencontré chez les Cynocéphales du genre *Papio*.

Un détail concernant l'olécrâne et l'apophyse olécrânienne est également important. L'apophyse olécrânienne ne surmonte pas directement la cavité sigmoïde mais est située en arrière par rapport à cette cavité. L'apophyse est de plus à peine plus élevée que le bec olécrânien. Nous sommes ici en présence d'un type nettement quadrupède terrestre. En effet chez les types mixtes, comme les Macaques, l'apophyse olécrânienne, bien que déportée vers l'arrière, surmonte encore la cavité sigmoïde.

Fémur. — Le fémur est un os extrêmement robuste. Ses proportions, comme on le voit dans le tableau ci-contre (indice de robustesse du fémur

des singes Cynomorphes) permettent de le rapprocher à la fois des Macaques et des Cynocéphales.

	N.	Moyenne.	Minimum.	Maximum.
Semnopithecinæ	22	20	17	23
Macaca	21	23,5	21	26
Cynocéphales	22	23	21	27
Dolichopithecus	1	25	–	–

– Indice de robustesse du fémur des singes Cynomorphes.

Mais la taille du fémur est supérieure à celle des fémurs de Macaques et notamment de *Macacus sylvanus* auquel Deperet l'avait comparé. Nous avons retrouvé des fémurs de taille identique chez des individus mâles du genre *Papio*.

Deux autres détails importants nous permettront également de rapprocher ce fémur de celui des singes du genre *Papio* :

— la tête fémorale est extrêmement volumineuse. La valeur de l'indice (rapport du diamètre céphalique moyen à la longueur de l'os) est nettement supérieure (10,8) à celle rencontrée chez les Macaques où elle n'atteint jamais 10. Nous avons noté des valeurs identiques chez les *Papio* (10,7).

Par ailleurs le col du fémur est extrêmement réduit. Il est beaucoup plus court que chez les Macaques. Nous avons trouvé des longueurs identiques chez les *Papio*.

De cette étude il ressort que le *Dolichopithecus ruscinensis* n'est pas comme le pensait Deperet un singe apparenté aux Macaques. La taille de ses os longs, leurs courbures, leur relief musculaire et certains détails des parties articulaires font penser que cet os a appartenu à un singe quadrupède terrestre voisin des *Papio*.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) CH. DEPERET, *Mém. Soc. géol. Fr., Paléont.*, Mém. 3, 1890, p. 11-18.

(Laboratoire de Paléontologie du Muséum National d'Histoire naturelle.)

PALÉONTOLOGIE. — *Réduction du préopercule chez* Dapedius.
Note (*) de Mlle **Sylvie Wenz**, présentée par M. Jean Piveteau.

Description du préopercule d'un *Dapedius* du Lias, en insistant sur le mode de réduction de cet os au cours de l'évolution de la joue des Actinoptérygiens fossiles.

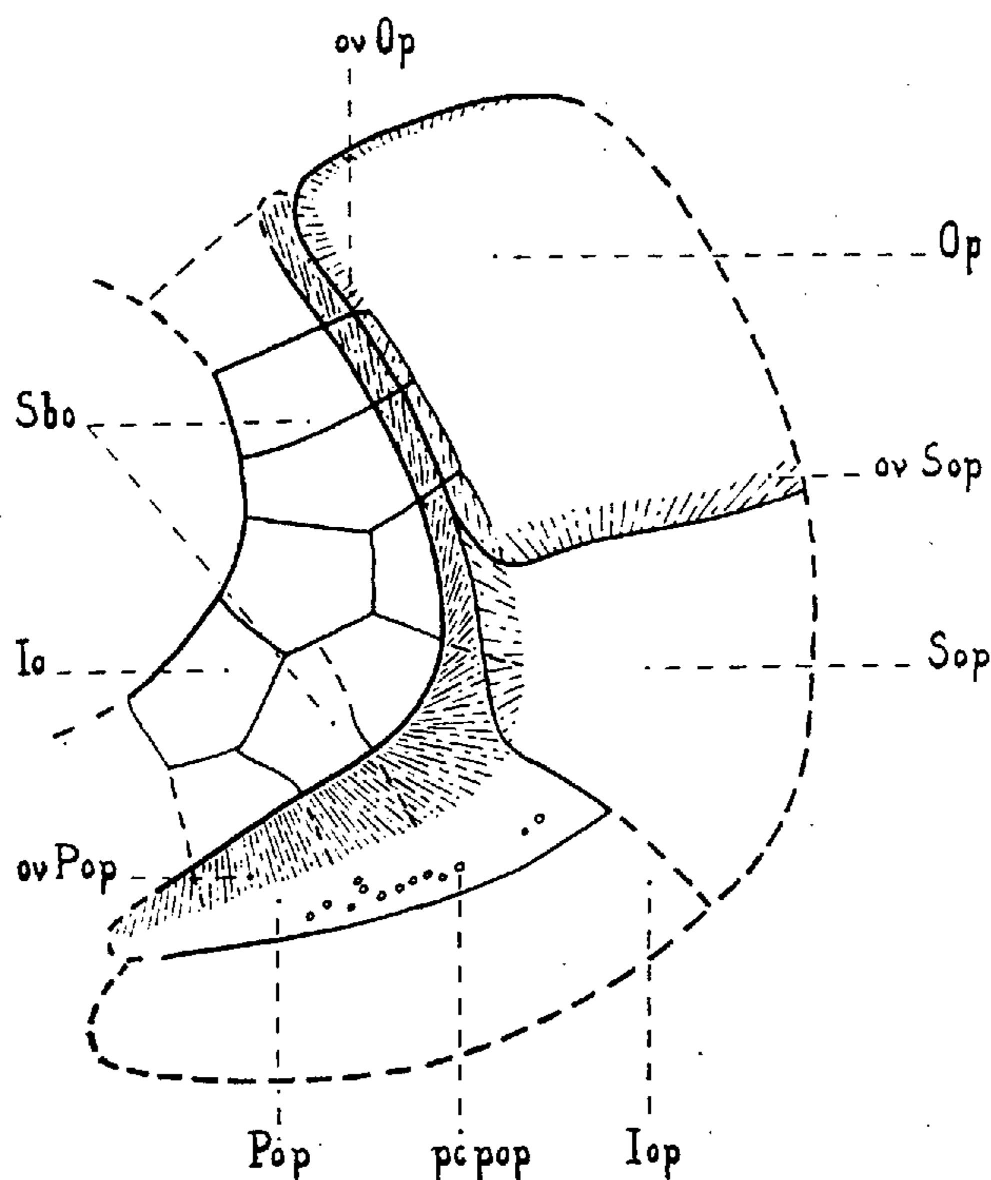
Le Muséum d'Histoire naturelle de Paris possède dans ses collections une plaque provenant des schistes à Posidonies du Lias supérieur de Boll (Wurtemberg). Elle présente des restes très fragmentaires d'un Poisson de la famille des Semionotidæ appartenant au genre *Dapedius*. De la joue ne persistent que quelques os dermiques, il s'agit, soit d'empreintes, soit des os eux-mêmes. C'est ce mode de conservation qui a permis de faire quelques observations concernant le préopercule et la réduction de cet os chez les Holostéens.

Le préopercule est formé de deux branches d'importance inégale, l'une horizontale courte et ornementée, l'autre verticale plus allongée et parfaitement lisse. Ces deux branches se raccordent entre elles en formant un angle obtus largement ouvert vers l'avant. Les pores sont localisés sur la branche horizontale de l'os. Sur une joue de *Dapedius* en bon état de conservation seule la branche horizontale et ornementée du préopercule fait partie de la couverture externe de la joue [Woodward, *fig.* 25 (1)]. Les sousorbitaires, qui ont disparu au cours de la fossilisation, ont toutefois laissé leurs empreintes sur la gangue et sur la branche verticale du préopercule. Elles atteignent en arrière les marges antérieures de l'opercule et du sousopercule qu'elles recouvraient faiblement. Nous pouvons donc observer sur le même échantillon la disposition des os dermiques d'une joue normalement constituée et la forme véritable du préopercule qui comprend, outre la région ornementée, une zone lisse recouverte par les os qui lui sont antérieurs. D'autre part notons que, sur cet échantillon, les plaques les plus dorsales de la série sousorbitaire sont fusionnées aux plaques infraorbitaires qui leur sont antérieures. Dans cette région, il s'agit donc de sousorbitoinfraorbitaires.

On sait que, au cours de l'évolution des Actinoptérigiens, le préopercule change de forme et d'orientation : au préopercule incliné vers l'avant des Palæonisciformes se substitue le préopercule pratiquement vertical des Holostéens. Stensiö (2) a montré que ces modifications pouvaient avoir lieu de deux manières différentes :

1° par la fragmentation du préopercule en plusieurs composants distincts. Lehman (3) a mis en évidence l'existence d'un tel procédé chez les Parasemionotidæ avec des formes telles que *Stensiönotus*, *Jacobulus*, *Thomasinotus*.

2° par accroissement des sousorbitaires en direction caudale aux dépens de la région antérieure du préopercule. On a souvent pensé observer ce mode de réduction dans la famille des Ptycholepidæ où, chez une forme telle que *Ptycholepis curta*, l'accroissement des sousorbitaires vers l'arrière serait tel qu'il éliminerait le préopercule de la couverture externe de la joue [Brough ([4])]. La reconstitution de la joue de *Ptycholepis bollensis*



Reconstitution partielle de la joue d'un *Dapedius* du Lias supérieur du Wurtemberg (G × 2).

Io, infraorbital; *Iop*, interopercule; *Op*, opercule; *Pop*, préopercule; *Sbo*, sousorbital; *Sop*, sousopercule; *ov Op*, marge recouverte de l'opercule; *ov Pop*, marge recouverte du préopercule; *ov Sop*, marge recouverte du sousopercule; *p cpop*, pore du canal préoperculaire.

donnée récemment par Gardiner ([5]) montre une disposition identique à celle de *Ptycholepis curta*. Sans nier l'existence de ce mode de réduction chez les Ptycholepidæ, il semble que, au moins chez *Ptycholepis bollensis*, le préopercule participe toujours à la formation de la joue. Dans ce cas on s'explique mal que ce genre du Lias supérieur soit moins évolué que son prédécesseur *Ptycholepis curta*.

Par contre, chez *Dapedius*, la réduction du préopercule par accroissement caudal des sousorbitaires semble certaine. La possibilité d'observer à la fois la forme réelle du préopercule, forme typiquement holostéenne en lame verticale dont l'extrémité distale est recourbée vers l'avant et

l'extension normale des sousorbitaires qui masquent la branche verticale du préopercule montre que le second procédé envisagé par Stensiö a bien existé.

Le préopercule de *Dapedius* tel que nous le voyons sur l'échantillon décrit ci-dessus ressemble fortement à celui des membres les plus anciens de la famille des Semionotidæ avec une forme telle que le genre *Acentrophorus* du Permien supérieur.

(*) Séance du 20 février 1961.
(1) *Catalogue of Fossil Fishes in the British Meseum*, part III, 1895, p. 128, *fig.* 25.
(2) *Kungl. Svenka, Vetenskapsakad. Handl.*, 3e série, 24, n° 3, 1947, p. 3-195.
(3) *Kungl, Svenka, Vetenskapsakad. Handl.*, 4e série, 2, n° 6, 1952, p. 3-201.
(4) *London, British Museum Nat. Hist.*, 1939, p. 1-117.
(5) *Bull. British Museum Nat. Hist.*, 4, n° 7, 1960, p. 241-384.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

MYCOLOGIE. — *L'acétate et son double effet d'induction isocitratasique et de différenciation conidienne chez les* Neurospora. Note (*) de M. **Gilbert Turian**, présentée par M. Roger Heim.

Le *Neurospora crassa* cultivé en présence d'acétate comme seule source de carbone ne différencie que des conidies et fournit des homogénats à très haute activité isocitratasique, contrairement aux cultures sur saccharose, à 25°, différenciatrices de protopérithèces et ne manifestant qu'une très faible activité isocitratasique.

Sur milieu sporogène de Westergaard et Mitchell [1], le mycélium du *Neurospora* différencie, à 25°, des ascogones → protopérithèces, à 35°, uniquement des conidies [2]. Les cultures protopérithéciales présentent un métabolisme mélanogène [3], [4], avec cycle de Krebs fonctionnel, alors que les cultures conidiennes sont caroténogènes [5] mais fortement déficientes en déshydrogénase succinique [6]. En compensation de cette carence fonctionnelle du cycle de Krebs, le métabolisme conidien paraît emprunter la voie alternative du cycle glyoxylique. En effet, nous avons pu mesurer une nette activité isocitratasique, accompagnée d'une double accumulation des acides succinique et malique, dans les cultures conidiennes du *Neurospora crassa* [7].

Ces observations récentes tendraient donc à faire de l'isocitratase l'enzyme-clef du métabolisme différenciateur des conidies chez *Neurospora*. Or, on sait déjà que cette enzyme est inductible par l'acétate chez *Pseudomonas* [8] et que, chez l'*Allomyces*, l'accroissement de l'activité isocitratasique induit par l'acétate va de pair avec une déviation de la différenciation sexuelle dans le sens mâle [7]. En substituant l'acétate au saccharose dans le milieu de Westergaard et Mitchell, on pouvait donc, par analogie, prévoir un effet similaire chez le *Neurospora*, soit suppression de la différenciation protopérithéciale (femelle), à 25°, et son remplacement par celle des conidies (potentiellement mâles). C'est ce qu'ont confirmé les expériences dont nous rapportons les résultats ci-dessous.

Le *Neurospora crassa* (souche sauvage + de Baarn, Hollande) a été cultivé 11 jours en milieu synthétique liquide de Westergaard et Mitchell [1], selon une double alternative nutritive, saccharose ou acétate comme sources de C, et thermique, 25 ou 37°. Les mesures d'activité isocitratasique ont été réalisées avec les liquides surnageants de centrifugations (5 mn, 1600 g) d'homogénats de mycélias protopérithéciaux ou conidiogènes préparés par broyage en présence de solution tampon phosphates 0,05 M + NaCl 0,85 %, à pH 7,4, dans un mortier refroidi contenant des microbilles de verre. Une aliquote de chaque surnageant a été réservée à la détermination de leur teneur en protéines par la méthode du biuret [6]. Finalement, l'activité de l'isocitratase a été mesurée : 1° avec

le test spectrophotométrique de Dixon-Kornberg ([9]) à la phénylhydrazine et 2° avec la méthode plus précise de la séparation chromatographique [papier Schleicher et Schuell 2043 *b*, solvant butanol-éthanol-NH_3 selon Ranson ([10])] des dinitrophénylhydrazones ([11]) du produit cétonique de scission enzymatique de l'isocitrate, l'acide glyoxylique, et leur mesure spectrophotométrique à 365 mμ, après élution au bicarbonate. Pour l'estimation quantitative, des quantités connues de dinitrophénylhydrazones glyoxyliques (deux isomères) ont été chromatographiées simultanément et traitées selon la même technique.

Voici les valeurs moyennes d'activité isocitratasique obtenues après plusieurs expériences d'incubation des extraits enzymatiques de *Neurospora* avec les mélanges isocitratés (*voir* plus bas) :

Cultures de *Neurospora crassa* âgées de 11 jours.		Activité isocitratasique		
Source de C (2 %).	Température (°C).	U. O./mg protéine (*), 7 mn.	μg glyoxylate par mg protéine (**), 1 h.	Organes de reproduction.
Saccharose	25	0-12	9	Protopérithèces
»	37	48-75	33	Conidies
Acétate Na	25	630	94	»
»	37	670	–	»

(*) U. O. (unités optiques) test Dixon-Kornberg = $E_{324\,m\mu}$ final-$E_{324\,m\mu}$ initial × 1 000 dans 3 ml mélange incubation : 0,1-0,4 ml extrait surnageant, 200 μM tampon phosphates pH 6,8, 15 μM $MgCl_2$, 6 μM cystéine-HCl, 10 μM phénylhydrazine-HCl et 5 μM DL-isocitrate 3 Na. Pour chaque mesure, un « blanc » sans isocitrate (valeur endogène) a été préparé et sa valeur d'extinction finale déduite lors du calcul des U. O.

(**) Microgrammes de glyoxylate libérés en 1 h à 30° dans 3,1 ml du mélange d'incubation selon McCurdy et Cantino ([12]) : 40 μM DL-isocitrate 3 Na, 10 μM $MgCl_2$, 5 μM cystéine-HCl, 200 μM tampon phosphates pH 7,4, 0,25-0,5 ml homogénat centrifugé. Témoins endogènes (sans isocitrate) inclus parallèlement.

Malgré une croissance relativement restreinte sur milieu à l'acétate (surtout à 37°), il a été possible de démontrer que cette molécule induit une très forte activité isocitratasique chez le *Neurospora* [proportionnellement plus forte que chez l'*Allomyces* ([7])]. La différence de libération glyoxylique est particulièrement marquée entre cultures saccharose et acétate à 25°. En effet et toutes proportions gardées, l'activité isocitratasique des cultures conidiennes sur saccharose à 37° est déjà nettement plus forte que celle des cultures protopérithéciales obtenues sur même milieu mais à 25°.

Cette induction isocitratasique se manifeste, sur le plan morphologique, par une déviation de la différenciation dans le sens conidiogène, cela dans les conditions mêmes (25°) normalement favorables à la différenciation protopérithéciale. Cet effet se maintient car, même après 1 mois à 25° et alors que les cultures sur saccharose présentent, avec une forte mélanisation, de nombreux protopérithèces avancés, les cultures sur acétate sont toujours orangées (forte caroténogenèse) et purement conidiennes.

L'induction enzymatique se double donc ici d'un effet d'induction morphogène d'ordre métaplasique (changement sens différenciation).

Les résultats obtenus suggèrent qu'en induisant une hyperactivité isocitratasique chez le *Neurospora* — vraisemblablement par synthèse enzymatique adaptative du type de celle décrite chez le *Pseudomonas* ([13]) — l'acétate détourne et dirige les voies du métabolisme dans le sens conidiogène, au détriment de celles — cycle de Krebs en particulier — fonctionnelles dans la croissance mycélienne ([14]) et la morphogenèse protopérithéciale ([6]). De même, à 37° sur saccharose, l'activité isocitratasique relativement élevée (tableau) peut être considérée comme une réponse de nature adaptative au blocage thermique de l'activité succinodéshydrogénasique ([6]), ouvrant la voie alternative du cycle glyoxylique comme source compensatoire d'énergie et de précurseurs biosynthétiques [glyoxylate et sa transamination en glycine ([7])]. Là aussi, l'activité « adaptative » de l'isocitratase se traduit, sur le plan morphologique, par la différenciation d'abondantes conidies. Par contre, à 25° sur saccharose, le cycle de Krebs fonctionnel ([6]) pourvoit aux besoins énergétiques et biosynthétiques de la morphogenèse protopérithéciale, l'isocitratase « constitutive » est peu active et la conidiation du *Neurospora* réduite à son minimum.

(*) Séance du 20 février 1961.

([1]) M. Westergaard et H. K. Mitchell, *Amer. J. Bot.*, 34, 1947, p. 573.
([2]) M. Westergaard et H. M. Hirsch, *Symp. Colston Res. Soc.*, 7, 1954, p. 171.
([3]) H. M. Hirsch, *Physiol. Plantarum*, 7, 1954, p. 72.
([4]) P. Barbesgaard et S. Wagner, *Hereditas*, 45, 1959, p. 564.
([5]) G. Turian, *Physiol. Plantarum*, 10, 1957, p. 667.
([6]) G. Turian, *Path. Microbiol.*, 23, 1960, p. 687.
([7]) G. Turian, *Bull. Soc. bot. suisse*, 70, 1960, p. 451.
([8]) H. L. Kornberg, A. M. Gotto et P. Lund, *Nature*, 182, 1958, p. 1430.
([9]) G. H. Dixon et H. L. Kornberg, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 3 P.
([10]) S. L. Ranson, *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse von K. Paech und M. V. Tracey*, Bd 2, Springer Verlag, 1955.
([11]) D. Cavallini et N. Frontali, *Biochim. Biophys. Acta*, 13, 1954, p. 439.
([12]) H. D. Mc Curdy et E. C. Cantino, *Plant Physiol.*, 35, 1960, p. 463.
([13]) H. L. Kornberg, *Ann. Rev. Microbiol.*, 13, 1959, p. 49.
([14]) B. S. Strauss, *J. gen. Microbiol.*, 14, 1956, p. 494.

(*Institut de Botanique générale, Université de Genève.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Considérations sur quelques mesures crâniennes concernant deux groupes de Noirs originaires du Mandé, centre de l'ancien empire Mali.* Note (*) de Mme **Jeanne Leschi**, présentée par M. Léon Binet.

Recueillis en pays Dogon par les missions Griaule-Dieterlen, des crânes, appartenant à des populations venues du Mandé à une date antérieure au xve siècle, ont été mesurés : crânes de Tellem (lot A), crânes de Dogon et de Tellem (lot B).

Le lot B, non formé de seuls Dogon comme nous l'avions cru [1], comprend aussi un groupe relativement plus récent, mais ancien de plus de deux siècles, dont seules les femmes présentent un indice céphalique plus faible que celui de l'ensemble. Étant donné l'hétérogénéité des Dogon actuels, nous avions supposé chez ceux-ci une « mésocéphalie originaire », mésocéphalie que nous trouvons dans nos deux lots.

Les Tellem ont occupé les falaises de Bandiagara avant les Dogon. Les deux groupes, ancêtres des Dogon actuels, se sont unis entre eux. Les deux lots examinés présentent des caractères que nous pouvons résumer en notant des proportions crâniennes moyennes, une hyperchamærhinie, un prognathisme sous-nasal très prononcé. Quelques nombres précisent ces données.

Crâne proprement dit.

	Lot A.		Lot B.	
	Hommes (33).	Femmes (19).	Hommes (66).	Femmes (44).
Longueur L	174,1 ± 1,3	167,5 ± 1,1	176,1 ± 0,6	170,7 ± 0,8
Largeur l	134,7 ± 0,8	132,0 ± 0,8	136,6 ± 0,6	132,6 ± 0,7
Hauteur H (basion-bregma)	132,7 ± 0,7	127,4 ± 1,1 (17)	132,2 ± 0,6	126,8 ± 0,6
Module $(L+l+H/3)$	146,7 ± 0,7	141,8 ± 0,8	148,4 ± 0,6	143,6 ± 0,6
Indice l/L	77,4 ± 0,7	78,7 ± 0,5	77,4 ± 0,4	78,1 ± 0,5
» H/L	76,1 ± 0,7	76,3 ± 1,7	74,9 ± 0,4	74,5 ± 0,5
» H/l	98,8 ± 0,8	96,6 ± 0,8	96,9 ± 0,6	95,6 ± 0,5
Frontal maximal	93,9 ± 0,9	90,1 ± 0,8	94,4 ± 0,5	90,5 ± 0,6
» minimal	109,6 ± 1,0	107,2 ± 0,6	109,3 ± 0,6	106,1 ± 0,7
Indice fronto-pariétal	69,7 ± 0,6	68,8 ± 0,8	68,4 ± 0,4	68,1 ± 0,5
» frontal transverse	84,3 ± 0,4	84,8 ± 0,5	85,5 ± 0,5	83,8 ± 0,9

Pour toutes les séries la mésocrânie est typique. L'ensemble se situe à la limite de l'ortho et de l'hypsicrânie, de la métrio et de l'acrocrânie. Le front est moyennement développé dans ses proportions et par rapport à la largeur crânienne.

Massif facial :

	Lot A.		Lot B.	
Diamètre nasion-basion...	97,4 ± 0,6 (30)	93,0 ± 1,3 (17)	98,2 ± 0,8	92,0 ± 0,7
» nasion-prosthion.	62,7 ± 0,8	59,1 ± 1,1 (15)	64,3 ± 0,7	61,9 ± 0,8
» basion-prosthion.	97,2 ± 0,9	92,1 ± 0,9	98,8 ± 0,8	91,7 ± 0,9
» bizygomatique...	123,5 ± 1,2 (24)	120,1 ± 2,8 (6)	123,8 ± 0,7 (54)	117,8 ± 1,4 (28)
Indice facial supérieur....	50,6 ± 0,7	50,5 ± 1,9	50,6 ± 0,6	50,4 ± 1,5
» cranio-facial.......	92,4 ± 0,9	91,6 ± 2,3	92,4 ± 0,8	90,4 ± 0,9

Les cavités orbitaires et l'ouverture nasale ont les indices suivants :

83,1 ± 1,1 (30)	88,4 ± 1,4 (18)	84,9 ± 0,8 (74)	88,8 ± 0,7 (40)
59,9 ± 1,1	58,6 ± 0,9	60,0 ± 0,6	59,0 ± 0,6 (39)

Mesurés suivant le plan de Francfort, les angles du prognathisme mettent en évidence la forte avancée de la région sous-nasale :

Angle total..............	80,6	80,2	80,1	81,1
» nasal.............	84,7	84,8	93,1	84,4
» alvéolaire..........	65,2	64,4	65,6	64,5

Les proportions de ces crânes, considérées anthropologiquement comme moyennes, ou proches des valeurs moyennes, s'associent à des caractères très « différenciés », à savoir hyperchaæmrhinie et hyperprognathisme sous-nasal.

Sans préciser ici à quel type Tellem et Dogon peuvent se rattacher, nous notons là un exemple de mésocrânie, déjà souvent observée en Afrique ainsi, d'ailleurs, que des centres de brachycrânie. Les anciens habitants des falaises de Bandiagara sont mésocrânes.

Le groupe de femmes, à tendance dolichocéphale, compris dans le lot B se distingue seulement par une diminution de largeur du crâne (l = 129,9), une augmentation de longueur (L=172,1), un indice plus faible (I=75,4) [1]. Mis à part ces mesures, il est comparable à l'ensemble. Seuls, diamètre bizygomatique et frontal maximal, sont diminués mais sans signification statistique, suivant la diminution de la largeur. Du fait que ce groupe, malgré son faible nombre représentatif, ne se distingue de l'ensemble, très homogène, que par un seul indice, on peut supposer qu'il a été le terrain d'une transformation déterminée et non l'apport d'un métissage quelconque. La question demande à être analysée, ici comme ailleurs, par des comparaisons de cet ordre.

Nos deux lots de crânes, appartenant à des populations originaires du Mandé et ancêtres, au sens large, des Dogon actuels, montrent une mésocrânie qui paraît bien à l'origine de l'hétérogénéité notée chez ces derniers.

Nous ne devons pas oublier cependant le fait qu'en anthropologie physique toute dénomination ethnographique est à utiliser avec une extrême réserve. Dans le cas qui nous occupe, Tellem qui sont des Kourouma,

« alliés » des Keita, et Dogon qui sont des Keita, sont issus d'une « souche » commune. L'ensemble des lots A et B présente un même type.

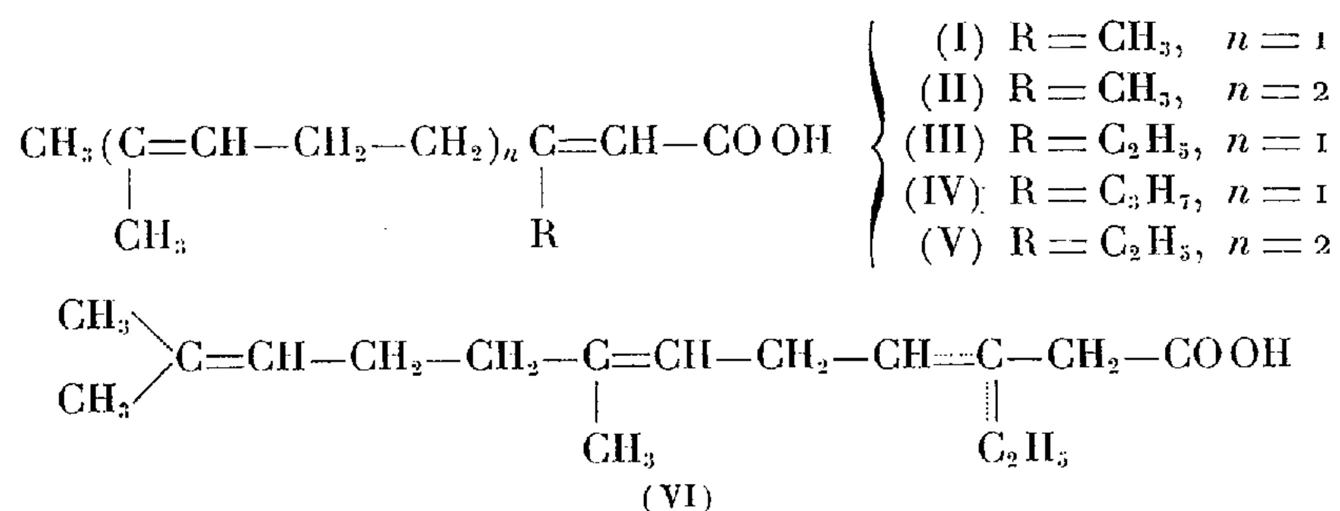
Quelle que soit l'origine lointaine de ces groupes, ils donnent un exemple de la diversité des types noirs. Ils confirment l'hypothèse d'une « mésocéphalie originaire » chez les Dogon actuels, et laissent entrevoir la possibilité, à l'intérieur d'une série, par ailleurs homogène, d'un processus de diversification « sur place », liée indirectement aux autres caractères.

(*) Séance du 20 février 1961.
(1) J. Leschi, *Bull. et Mém. Soc. d'Anthropologie de Paris,* 10e série, 9, 1958, p. 160-168.

PHYSIOLOGIE. — *Action d'homologues des acides géranique et farnésique sur la biogenèse du cholestérol chez le Rat.* Note (*) de MM. **Jacques Jouanneteau** et **Georges Zwingelstein**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les acides en C_{16} homologues de l'acide farnésique présentent un effet hypocholestérolémiant appréciable chez le Rat, alors que les homologues en C_{11} et C_{12} de l'acide géranique ne possèdent pratiquement qu'une activité réduite. Ces faits semblent en accord avec les expériences montrant l'importance de l'acide farnésique comme intermédiaire dans la biogenèse du cholestérol.

Dans une récente publication, Popjak et ses collaborateurs ([1]) ont montré *in vitro* que certains isomères saturés de l'acide farnésique diminuaient l'incorporation par les homogénats de foie de rat de l'acide mévalonique radioactif dans le cholestérol. Poursuivant les travaux entrepris avec C. Mentzer ([2]), ([3]) en vue de rechercher l'action des acides α-β et β-γ insaturés homologues des unités en C_5, précurseurs des molécules terpéniques, nous avons également recherché quelle pouvait être l'action des homologues des acides géranique (I) et farnésique (II) (unités en C_{10} et C_{15}), que Dituri et Rabinovitz ([4]) ont classés comme intermédiaires entre les unités en C_5 et le squalène précurseur direct du cholestérol.



Les acides suivants ont été préparés :

— Éthyl-3 méthyl-7 octadiène-2.6 oïque (III) : $É_{0,1}$ 125-128°; n_D^{24} 1,480. Spectre ultraviolet (éthanol) : max. à 220 mμ (ε = 11 200). Sel de S-benzylisothiouronium F 135°.

— Propyl-3 méthyl-7 octadiène-2.6 oïque (IV) : $É_{14}$ 157°. Spectre ultraviolet (éthanol) : max. 223 mμ (ε = 11 778).

— Éthyl-3 diméthyl-7.11 dodécatriène-2.6.10 oïque (V) : $É_{0,1}$ 146-148°; n_D^{20} 1,4929. Spectre ultraviolet (éthanol) : max. 220 mμ (ε = 10 700).

— Éthyl-3 diméthyl-7.11 dodécatriène-3.6.10 oïque (VI) : $É_{0,1}$ 148-149°; n_D^{20} 1,4937. Pas de spectre ultraviolet.

Ces acides ont été préparés par condensation des cétones du type R—CH$_2$—C(R′)=O avec le monobromacétate d'éthyle en présence de zinc selon Réformatzky ([5]). Les différentes cétones servant à synthétiser ces acides ont été obtenues par application de la réaction de Caroll ([6]) : action des alcools α-éthyléniques sur des esters d'acides β-cétoniques.

La réaction du méthyl-3 butène-1 ol-3 avec le propionylacétate d'éthyle, le butyroylacétate d'éthyle et du linalol avec le propionylacétate d'éthyle, en présence d'isopropylate d'aluminium comme catalyseur ([7]) fournit les cétones suivantes;

— Méthyl-2 octène-2 one-6 : É 181°; semicarbazone F 124°. Analyse : $C_{10}H_{19}ON_3$, calculé %, C 60,88; H 9,71; N 21,30; trouvé %, C 60,94; H 9,90; N 21,30;

— Méthyl-2 nonène-2 one-6 : $É_{12}$ 61°,5; semicarbazone F 91°. Analyse : $C_{11}H_{21}ON_3$, calculé %, C 62,52; H 10,02; N 19,89; trouvé %, C 62,19; H 10,48; N 20,41.

— Diméthyl-2.6 tridécatriène-2.7 one-11 : $É_{0,1}$ 87°; n_D^{22} 1,4683; semicarbazone F 72°. Analyse : $C_{15}H_{27}ON_3$, calculé %, C 67,88; H 10,26; N 15,83; trouvé %, C 67,85; H 10,27; N 14,86.

Les acides du groupe de l'acide géranique ne présentent qu'une action très réduite sur la cholestérolémie (variation inférieure à 8 %, limite de validité des résultats) et le cholestérol hépatique des rats en voie de croissance soumis à un régime équilibré à 10 % de saindoux.

Par contre, les acides du groupe acide farnésique provoquent une diminution appréciable de la cholestérolémie et de la concentration du cholestérol hépatique.

Expérience de 27 jours portant sur deux groupes de 15 rats (mâles Wistar) en voie de croissance (âge : 30 jours) chacun recevant per os 24 mg/jours d'acide (V) :

— Cholestérol sanguin [dosé selon L. Krieger ([8])] : témoins, 79 mg % ± 2 mg; traités, 69 mg % ± 4 mg; soit 12 % de différence;

— Cholestérol hépatique [dosé suivant Sobel ([9])] : témoins, 4,9 ‰ ± 0,2 ‰; traités, 3,2 ‰ ± 0,4 ‰; soit 34 % de différence.

L'acide (VI) administré dans les mêmes conditions nous a donné les chiffres suivants :

— Cholestérol sanguin : témoins, 79 mg % ± 2 mg; traités, 71 mg % ± 3 mg; soit 10 % de différence;

— Cholestérol hépatique : témoins, 4,9 ‰ ± 0,2 ‰; traités, 3,7 ‰ ± 0,3 ‰; soit 25 % de différence.

Notons que la croissance des animaux n'est pas perturbée pendant la durée de l'expérience.

Au vu de ces résultats, il est aisé de remarquer que l'acide (V), où la double liaison se situe en α-β par rapport au groupement acide et dont la parenté de structure avec l'acide farnésique est la plus étroite, provoque l'abaissement maximal de la cholestérolémie, alors que l'acide (VI) présente une activité intermédiaire.

L'inefficacité des analogues structuraux de l'acide géranique comme inhibiteurs de la cholestérolémie paraît en accord avec les expériences de Dituri [10], montrant que l'acide géranique ne constitue pas un intermédiaire nécessaire entre les unités en C_5 et le squalène en C_{30}; alors que l'acide farnésique, unité en C_{15}, semble un intermédiaire clef dans ce métabolisme [11].

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) G. Popjak, J. W. Cornforth et R. Clifford, *Lancet*, 1960, p. 1270.

(2) C. Mentzer, G. Zwingelstein et J. Jouanneteau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 943.

(3) M. Perrault, G. Zwingelstein J. Jouanneteau, et C. Mentzer, *Pathologie et Biologie*, 7, 1959, p. 411-415.

(4) F. Dituri, J. L. Rabinovitz et R. P. Hullin, *J. Biol. Chem.*, 229, 1957, p. 825.

(5) La déshydratation à l'anhydride acétique des β-hydroxyacides fournit une proportion élevée de l'acide α-β insaturé alors que la déshydratation à l'acide formique du β-hydroxyester suivi d'une saponification finale permet d'obtenir un maximum de forme β-γ.

(6) M. F. Caroll, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 704.

(7) J. Colonge et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 312.

(8) L. Krieger et Mme Krieger, *Ann. Biol. Clin.*, 6, 1945, p. 141.

(9) A. E. Sobel, I. A. Kaye et P. E. Spoerri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 471.

(10) F. Dituri, F. A. Cobey, J. V. D. Warms et S. Gurin, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 181.

(11) Les détails des synthèses et toutes les caractéristiques de ces divers acides paraîtront ultérieurement dans le *Bulletin de la Société Chimique de France.*

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Influences de l'écorce cérébrale sur les décharges motrices évoquées par la stimulation lumineuse chez le Chat sous chloralose.* Note de M. **Philippe Ascher**, Mme **Dora Jassik-Gerschenfeld** et M. **Pierre Buser**, présentée par M. Maurice Fontaine.

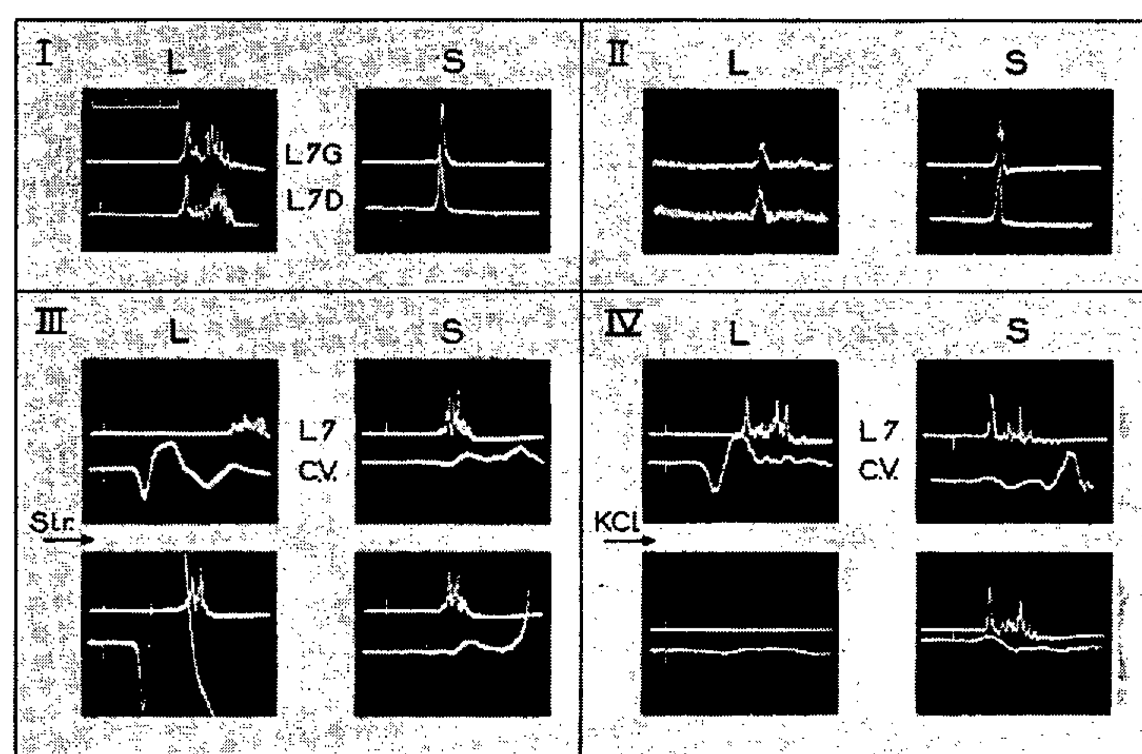
Il est d'observation courante que le chat profondément anesthésié au chloralose peut réagir à une stimulation périphérique brusque non somesthésique — stimulation visuelle ou acoustique, en particulier — par une secousse clonique. L'étude entreprise a pour objet d'identifier au mieux les niveaux du névraxe qui interviennent dans la mise en œuvre de telles réponses « réflexes » : il nous apparaît possible, en effet, que ces réactions, bien qu'artificielles par l'ampleur que leur confère l'anesthésique, n'en constituent pas moins des exemples d'élaborations sensorimotrices « non somesthésiques », c'est-à-dire procèdent des mécanismes — mal connus — par lesquels un stimulus visuel ou acoustique est susceptible de déterminer une décharge efférente. La présente Note résume des observations relatives à l'influence de l'écorce cérébrale sur les décharges motrices évoquées parla lumière.

L'expérimentation a été conduite sur des animaux qui, après anesthésie profonde au chloralose, étaient immobilisés par du curare (Flaxédil Specia) et placés sous respiration artificielle. Les réponses à des stimulations brèves, auditives (clics) ou visuelles (éclairs), étaient recueillies sur les deux racines ventrales lombaires L 7, dégagées par laminectomie D'autre part, une craniectomie mettant à nu l'ensemble du néocortex, permettait d'atteindre l'une ou l'autre des aires sensorielles primaires. Les techniques de stimulation et de dérivation étaient celles d'usage courant; les précautions habituelles étaient prises pour conserver la préparation en bon état.

Résultats. — Dans ces conditions, un son bref ou un éclair suscitent, la plupart du temps, une décharge efférente parfaitement bilatérale, ainsi qu'en témoigne l'enregistrement simultané dans les deux racines symétriques (*fig*, I). Cette réponse, dont l'amplitude dépend beaucoup de la modalité et de l'intensité de la stimulation, ainsi que de l'état de la préparation, est toujours très fatigable; sa latence, soumise aux mêmes facteurs de variabilité, se situe au voisinage de 20 ms pour le son et de 40 ms pour la lumière. L'application successive de deux stimuli, soit identiques, soit hétérogènes (l'un sonore, l'autre lumineux), révèle d'importantes interactions dynamiques. C'est ainsi qu'on observe un renforcement mutuel des effets d'un éclair et d'un clic, lorsqu'ils sont appliqués à faible intervalle (20 ms); inversement, lorsque l'intervalle est plus grand, la réponse

au second stimulus est l'objet d'une occlusion. Ces faits traduisent évidemment l'existence de convergences des voies responsables des deux réflexes, à un niveau du névraxe qui reste à identifier.

L'intérêt principal de ces expériences réside davantage encore dans des observations que nous avons pu faire relativement à l'intervention du



I. Décharges réflexes à la lumière (L) et au son (S) recueillies sur la racine ventrale L 7 gauche (tracé supérieur de chaque cliché) et droite (tracé inférieur).

II. Maintien de réactions à la lumière et au son après ablation subtotale du néocortex.

III. et IV. Comparaison des réponses recueillies sur une racine L 7 et sur l'aire visuelle corticale.

III. *Clichés du haut* : contrôles pour la stimulation visuelle (L) et acoustique (S).

Clichés du bas : après application locale de strychnine sur l'aire visuelle (Str), accroissement de son potentiel évoqué primaire; accroissement également de la décharge réflexe à la lumière et raccourcissement de sa latence. La décharge au son n'est pas modifiée.

IV. Observation similaire relative cette fois à l'application locale de KCL (3 M) sur l'aire visuelle.

Clichés du haut : contrôles avant traitement.

Clichés du bas : disparition concomitante de la réponse corticale et de la décharge efférente. La décharge au son reste inchangée.

Étalon de temps : chaque division vaut 4 ms.

En III et IV, les amplifications étaient identiques sur les deux chaînes et sont restées inchangées pendant toute l'expérience.

cortex cérébral dans l'élaboration de ces activités « réflexes ». On n'envisagera ici que le cas des réponses aux stimuli visuels.

Il est tout d'abord aisé de montrer que l'intégrité du cortex cérébral n'est pas une condition nécessaire à l'existence des réponses étudiées : elles sont obtenues sur la préparation privée soit de ses aires visuelles, soit de la quasi-totalité du néocortex; la même observation peut être faite

à propos des réponses au son (*fig.*, II). On doit donc admettre la localisation sous-corticale du niveau « d'élaboration » des réflexes moteurs étudiés.

Néanmoins, un autre type d'expérience nous a clairement indiqué que ces mécanismes réflexes, malgré leur localisation sous-corticale, sont soumis à des influences de l'écorce, lorsque celle-ci est présente. Et, fait significatif, ce « contrôle » cortical s'est révélé relativement spécifique, c'est-à-dire qu'il s'effectue essentiellement, dans le cas des réponses à la lumière, à partir de l'aire visuelle et que celle-ci ne paraît pas, à l'inverse, influencer le niveau de réactivité au son.

C'est ainsi que la strychninisation de l'aire visuelle primaire, qui accroît considérablement l'amplitude de son potentiel évoqué, augmente également dans des proportions notables la décharge efférente à la lumière, réduit sa latence, ou, à la limite, la fait apparaître. Inversement, une dépression locale de l'aire visuelle [application de KCL (3 M), refroidissement, etc.] qui réduit et peut faire disparaître le potentiel évoqué visuel, réduit également et même supprime le réflexe moteur. A condition que les traitements de l'écorce ne soient ni trop intenses, ni prolongés, les effets sont spécifiques : les variations d'amplitude observées ne concernent que le réflexe à la lumière, la réponse au son restant inchangée pendant toute la durée de l'observation (*fig.*, III et IV). Malgré les incertitudes relatives à la nature des actions exercées sur l'écorce cérébrale par la strychnine ou les agents dépressifs utilisés, le parallélisme des évolutions du potentiel évoqué visuel et du « réflexe » à la lumière suggère une liaison étroite entre le degré de réactivité de l'aire visuelle primaire et son influence sur les niveaux sous-jacents.

En somme, il est raisonnable de penser que ces observations, bien qu'obtenues dans des conditions relativement artificielles, objectivent l'existence d'un contrôle cortical surimposé aux circuits sous-corticaux responsables de la décharge réflexe au stimulus lumineux; par sa relative spécificité modalitaire, cette action ne peut, d'autre part, être directement assimilée aux influences corticales « diffuse » dont l'existence a été montrée par ailleurs ([1]), ([2]), ([3]).

([1]) J. Bureš, O. Burešová et E. Fifková, *Arch. ital. Biol.*, 99, 1961, p. 23-32.
([2]) A. Hugelin et M. Bonvallet, *J. Physiol.*, *Paris*, 49, 1957, p. 1171-1200.
([3]) J. Massion et M. Meulders, *J. Physiol.*, *Paris*, 52, 1960, p. 172-173.

(*Laboratoire de Neurophysiologie comparée, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Glottographie respiratoire : appareillage et premiers résultats.* Note (*) de M. **Philippe Fabre**, présentée par M. Maurice Fontaine.

De faibles courants de haute fréquence, introduits à travers la peau de part et d'autre du larynx, nous ont permis d'obtenir à l'oscillographe une traduction des mouvements des cordes vocales pendant la phonation : expérience fondamentale de 1956 ([1]).

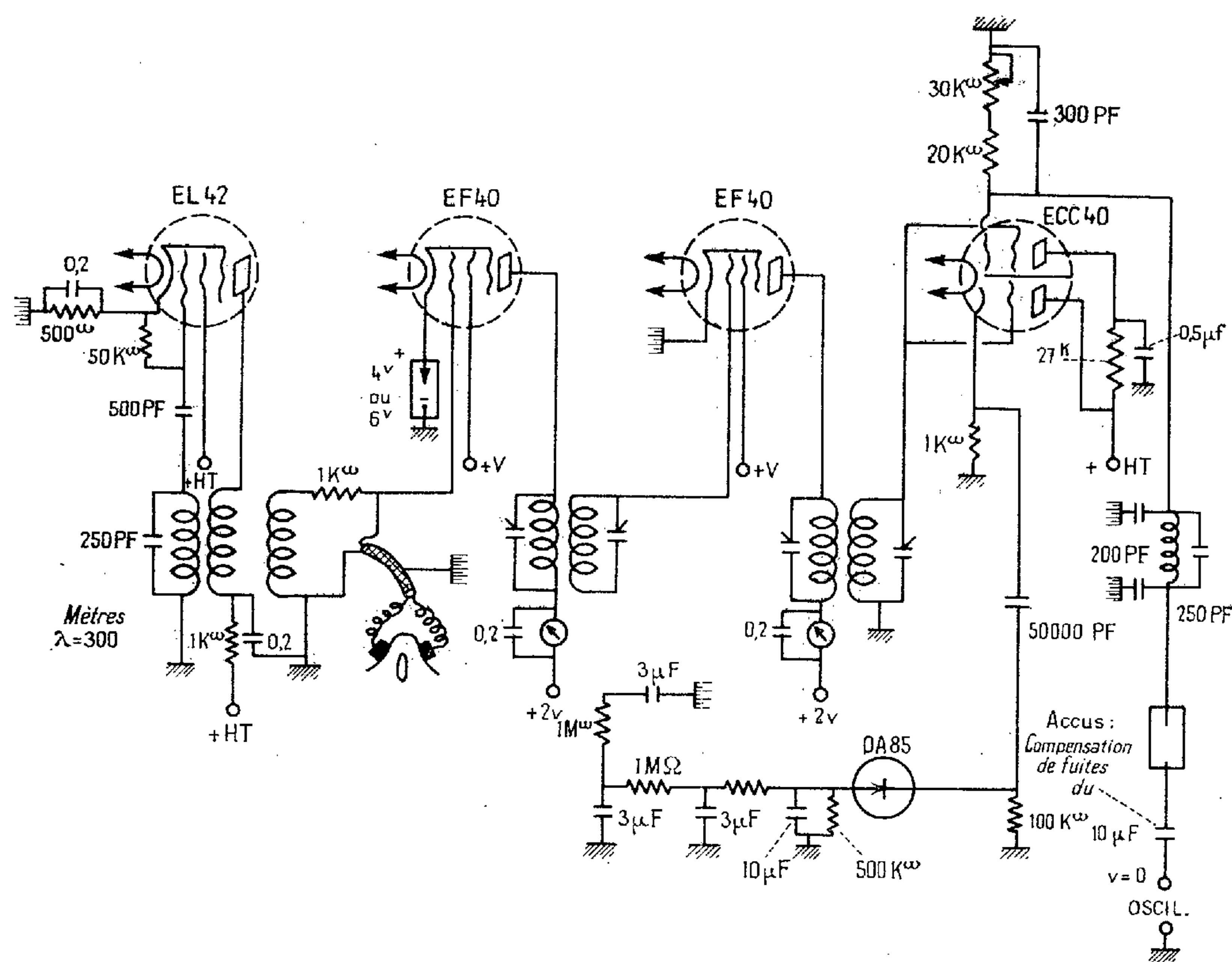
Nous présentons aujourd'hui de pareils glottogrammes mais au cours de la seule respiration. L'expérience est fondée sur les mêmes principes : oscillateur à lampes sur une fréquence, type radiodiffusion P-O, modulée par les mouvements laryngés puis détectée et filtrée. L'amplification de la modulation résiduelle : glottogramme, se fait sans déformation grâce aux oscillographes sensibles et précis du commerce. Sur le principe qui nous a réussi, nombre de schémas peuvent être proposés en assemblant des dispositifs classiques. Nous avons expérimenté la plupart depuis nos études de sphygmographie en haute fréquence ([2]) et d'électrophysiologie nerveuse avec notre pont ([3]). Nous publions ceux plus particulièrement originaux, adaptés à la pratique physiologique parce qu'ils ne nécessitent pas de réglages opératoires.

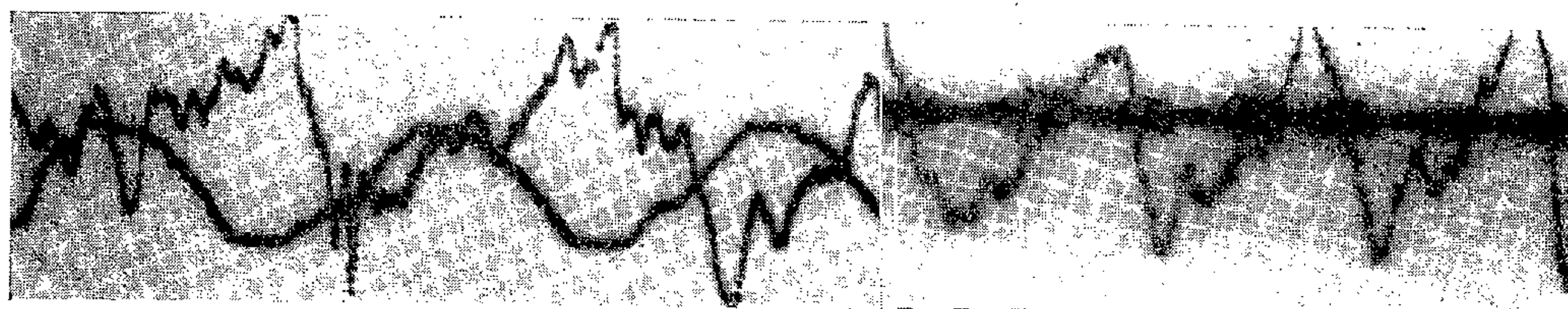
Dans le cas de la glottographie respiratoire, la stabilisation automatique du spot de lecture est particulièrement nécessaire. De plus elle doit être appropriée au décours du phénomène, assez lent. Pour la glottographie phonatoire, il nous avait suffi en dernière analyse, sans rien sacrifier de l'exactitude du résultat, d'une détection-plaque assurée et régularisée par le plus simple des dispositifs : une résistance dans le circuit-cathode de la lampe, shuntée par un condensateur de capacité très élevée ([4]). Tout le reste relevait de l'amplification de haute fidélité classique à basse fréquence, généralement incorporée aux oscillographes modernes très sensibles et bien étudiés.

Pour la glottographie respiratoire lente, nous avons poussé amplification et surtout régulation directement en haute fréquence, préalablement à la détection, en utilisant notre « excavateur de modulation » signalé en ([3]).

Ce dispositif augmente automatiquement le taux de modulation de l'onde porteuse grâce à une tension continue, obtenue, toujours à la valeur optimale, par détection des oscillations finales de haute fréquence. Nous bornant à la publication d'un schéma, à titre d'exemple, aux valeurs de capacité régularisantes non limitatives (*fig.* 1), nous insisterons plus particulièrement ici sur les résultats obtenus. S'ils sont conformes aux connaissances que nous en avons par l'examen laryngoscopique, ils permettent de mieux préciser le décours du phénomène et de constater ses

grandes variations de détail d'un sujet à l'autre. La comparaison avec le pneumogramme mécanique s'imposait. On voit le tracé d'un pneumogramme électro-mécanique superposé au glottogramme sur le cliché n° 1. Aussi intéressante est la comparaison avec le flux aérien respiratoire labial,





En haut : Schéma du glottographe respiratoire.

En bas : *A gauche* : glottogrammes respiratoires superposés aux pneumogrammes mécaniques. La fermeture de la glotte s'effectue vers le haut du tracé, l'ouverture vers le bas. Le palier inspiratoire est situé en haut, l'expiratoire en bas (cliché n° 1).

A droite : glottogrammes respiratoires superposés aux phonogrammes du courant d'air labial dont la phase la plus ample répond à l'expiration (cliché n° 2).

recueilli par son action phonique sur un microphone sensible (cliché n° 2). Nous avons observé nombre de sujets au cours de 1960. Nous reproduisons ici seulement quelques tracés à titre d'exemples typiques.

Sur le cliché n° 1, le maximum d'ouverture glottique, dépression maximale du tracé, coïncide avec la fin de la phase ascendante inspiratoire

du pneumogramme. Le maximum de fermeture (haut du tracé) se manifestait déjà au début de cette même phase ascendante inspiratoire. Le passage fermeture-ouverture glottique est donc un phénomène essentiellement inspiratoire.

Le cliché nº 2 révèle le même phénomène, mais à partir du flux aérien. Tout le tracé expiratoire de ce flux, à amplitude sonore plus particulièrement grande, se situe dans la phase où la glotte passe de son ouverture maximale à une demi-fermeture, la fermeture plus poussée se réalisant au début de l'inspiration. Les amplitudes glottiques respiratoires sont environ le double de celles obtenues en voix chantée avec le même appareil au cours de la même expérience.

Notre procédé, aisément praticable, ne modifie pas comme le ferait le miroir laryngoscopique l'attitude et le comportement buco-pharyngés des sujets. Il sera utile pour l'étude des réflexes respiratoires et de tous mouvements glottiques lents.

(*) Séance du 6 février 1961.

(1) Ph. Fabre, *Bull. Acad. Méd.*, nos 3 et 4, février 1957, p. 66.

(2) Ph. Fabre, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 639.

(3) Ph. Fabre, *Revue Scientifique*, nº 3317, 1952, p. 199 à 216.

(4) Ph. Fabre, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1361.

(Laboratoire de Physique médicale de la Faculté de Lille et du C. N. R. S.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de l'insuffisance thyroïdienne sur la concentration de l'urée dans les urines du Rat.* Note (*) de MM. **Frédéric Stéphan**, **Henri Jahn**, **Philippe Reville** et Mlle **Marguerite Urban**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat l'insuffisance thyroïdienne entraîne une baisse de la concentration de l'urée dans les urines et une élévation de la diurèse. Ce trouble du fonctionnement rénal peut être corrigé par la thyroxine.

Dans des Communications antérieures on a pu montrer que l'insuffisance thyroïdienne entraîne chez le Rat un trouble du métabolisme hydrominéral se caractérisant surtout par une tendance à la fuite de l'eau et du sodium ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Ce phénomène semble dépendre avant tout d'une altération du fonctionnement rénal secondaire à l'hypothyroïdisme. Pour mieux comprendre cette anomalie rénale, nous avons étudié la fonction uréo-secrétoire en considérant surtout la concentration de l'urée urinaire au cours d'expériences aiguës de surcharge. Nous avons adapté la méthode de Deming et Luetscher ([5]), déjà utilisée précédemment, aux besoins de ces recherches. Elle consiste essentiellement à recueillir dans une cage à métabolisme la totalité des urines émises en 5 h par un rat, à jeun, après injection intrapéritonéale de 5 ml d'une solution isotonique d'urée ou de chlorure de sodium. Les dosages d'urée urinaire ont été faits avec l'autoanalyseur « Technicon » utilisant un dosage colorimétrique avec le diacétylmonoxyme en milieu acide.

Nous avons ainsi comparé, pendant 4 jours consécutifs, les débits urinaires (exprimés en millilitres par 5 h, ramenés à 100 g de poids corporel), les concentrations d'urée (exprimés en grammes par litre d'urines) et les débits uréiques (exprimés en milligrammes par 5 h, ramenés à 100 g de poids corporel) chez :

1° cinq rats ♂ euthyroïdiens (poids moyen, 336 g) et cinq rats ♂ radiothyroïdectomisés depuis 96 jours (poids moyen, 310 g);

2° six rats ♀ euthyroïdiens (poids moyen, 225 g), six rats ♀ thyroïdectomisés depuis 68 jours (poids moyen, 223 g) et six rats ♀ recevant du propylthiouracile avec leur nourriture à raison de 10 mg par 100 g d'aliments depuis 152 jours (poids moyen, 216 g). Tous ces animaux recevaient une même alimentation standard.

Nous faisons figurer au tableau I les moyennes des débits urinaires, des concentrations et des débits uréiques observés. Que la surcharge soit uréique ou saline, il apparaît que les rats hypothyroïdiens ont un volume urinaire nettement supérieur à celui des rats euthyroïdiens et que la concentration de l'urée urinaire des premiers est toujours bien inférieure à celle des seconds. Les différences sont arithmétiquement importantes et statistiquement très significatives ($p < 0,01$). Les débits uréiques des rats

TABLEAU I.

Moyennes des débits urinaires, des concentrations et des débits uréiques de rats normaux et de rats hypothyroïdiens.

Conditions expérimentales.	N exp.	Débit urinaire (cm³/5 h/100 g).	Concentration de l'urée (g/l).	Débit urinaire (mg/5 h/100 g).
1° Surcharge d'urée :				
5 ♂ normaux (groupe NM)...	20	1,43	48,0	65,1
5 ♂ radiothyroïdectomisés (groupe J)...............	20	2,04 (+ 42,7%) (*)	30,2 (−37,1%)	59,6 (− 8,5%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($p < 0,01$)
2° Surcharge de ClNa :				
Groupe NM................	20	1,19	39,9	44,4
» J..................	20	1,90 (+ 59,7%)	24,9 (−37,6%)	38,7 (−12,9%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($p < 0,01$)
3° Surcharge d'urée :				
6 ♀ normales (groupe NF)...	24	1,84	44,9	75,4
6 ♀ thyroïdectomisées (groupe T)..............	24	2,81 (+ 52,6%)	25,8 (−42,6%)	70,7 (− 6,3%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($p > 0,05$)
6 ♀ hypothyroïdiennes par propylthiouracile (groupe P)..............	24	2,69 (+ 46,2%)	31,9 (−39,0%)	74,0 (− 1,4%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($p > 0,05$)
4° Surcharge de ClNa :				
Groupe NF................	24	1,30	42,1	41,7
» T..................	24	2,29 (+ 76,1%)	20,3 (−51,7%)	43,5 (+ 4,3%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($p > 0,05$)
» P..................	24	2,88 (+121,7%)	17,2 (−59,2%)	43,9 (+ 5,3%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($p > 0,05$)

TABLEAU II.

Action de la thyroxine sur le débit urinaire, la concentration et le débit uréique de rats thyroïdectomisés.

Conditions expérimentales.	N exp.	Débit urinaire (ml/5 h/100 g).	Concentration de l'urée (g/l).	Débit urinaire (mg/5 h/100 g).
Expérience 1 (surcharge d'urée) :				
6 ♀ normales (groupe N).......	24	1,85	44,5	80,9
6 ♀ thyroïdectomisées (groupe T_1)................	24	2,81 (+ 51,9%) (*)	25,8 (−42,0%)	73,0 (− 9,8%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($p < 0,01$)
6 ♀ thyroïdectomisées (groupe T_2)................	24	2,75 (+ 48,6%)	26,8 (−39,8%)	70,7 (−12,6%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($p < 0,01$)
Expérience 2 (surcharge d'urée) :				
Groupe N....................	24	1,79	47,8	80,3
» T_1...................	24	2,38 (+ 33,0%)	31,8 (−33,5%)	71,7 (−10,7%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($0,05 > p > 0,01$)
Groupe T_2 après traitement par la tyroxine................	24	1,38 (− 22,9%)	63,2 (+15,4%)	79,0 (− 1,6%)
		($p < 0,01$)	($p < 0,01$)	($p > 0,05$)

(*) Les nombres entre parenthèses indiquent la différence entre les valeurs observées chez les rats euthyroïdiens et les rats hypothyroïdiens exprimés en pour-cent et la valeur de p obtenue par l'analyse de variance.

hypothyroïdiens sont parfois plus faibles que ceux des témoins euthyroïdiens, mais les différences entre ces débits sont peu importantes, au cours de certaines expériences il s'est avéré qu'elles n'ont pas de signification statistique ($p > 0,05$). L'hypothyroïdisme entraîne donc avant tout un abaissement notable de la concentration de l'urée urinaire. Nous tenons à souligner que ce phénomène est indépendant du procédé utilisé pour supprimer ou inhiber la fonction thyroïdienne, il relève donc certainement de l'hypothyroïdisme. Pour vérifier cette conclusion il était important de voir si la thyroxine, administrée à dose physiologique, pouvait normaliser l'excrétion de l'urée. Ces études ont été réalisées sur un groupe de six rats ♀ normales (groupe N, poids moyen 218 g) et sur deux groupes de six rats ♀ thyroïdectomisées depuis 88 jours (groupes T_1 et T_2, poids moyen 219 g). Tous ces rats ont d'abord subi une première épreuve de surcharge uréique. Les moyennes des valeurs observées figurent au tableau II, elles sont presque identiques à celles du tableau I. Puis les rats hypothyroïdiens T_2 ont reçu de la thyroxine par voie sous-cutanée à raison de 20 μg par rat et par jour pendant 25 jours. Au cours d'une deuxième épreuve de surcharge uréique on voit que la thyroxine abaisse le volume urinaire et élève la concentration uréique dans les urines du rat thyroïdectomisé.

Ceci ressort de la comparaison des valeurs observées chez les rats T_2 au cours de la première et de la deuxième épreuves de surcharge ($p < 0,01$) ainsi que de la comparaison entre les valeurs observées chez les rats T_1 et T_2 au cours de la deuxième épreuve de surcharge ($p < 0,01$). De plus, il apparaît que les rats thyroïdectomisés traités par la thyroxine éliminent moins d'urine et concentrent plus fortement l'urée urinaire que les rats normaux ($p < 0,01$) : cette observation démontre que la thyroxine, utilisée à des doses physiologiques, n'exerce pas d'effet diurétique chez cette espèce animale où l'hypothyroïdisme chronique ne s'accompagne jamais de myxœdème.

Conclusion. — Chez le Rat, l'insuffisance thyroïdienne entraîne un abaissement de la concentration de l'urée dans les urines et une élévation de la diurèse. Nous pensons que ce trouble du fonctionnement rénal est en rapport avec la diminution de la consommation d'oxygène du rein.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) F. STEPHAN, H. JAHN et B. METZ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1227.
(2) F. STEPHAN, H. JAHN et B. METZ, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 332.
(3) F. STEPHAN, H. JAHN et P. REVILLE, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1082.
(4) P. REVILLE, P. HABEREY, H. JAHN et F. STEPHAN, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1302.
(5) Q. B. DEMING et J. A. LUETSCHER, *Proc. Soc. exper. Biol. Med.*, 73, 1950, p. 171.

(Chaire de Pathologie générale et expérimentale et Laboratoire de la Clinique Médicale B, Faculté de Médecine, Strasbourg.)

HÉMATOLOGIE. — *Incidence de la pipérazine sur les hyperéosinophilies sanguines expérimentales du Cobaye.* Note (*) de MM. **Robert Deschiens** et **Maurice Poirier**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les hyperéosinophilies sanguines expérimentales du Cobaye, à l'extrait de *Fasciola hepatica* (hyperéosinophilies parasitaires) ne sont pas réductibles par les dérivés de la pipérazine, alors que celles provoquées par l'extrait de piment et l'extrait de tabac sont réductibles; ces constatations sont parallèles à celles qui sont obtenues en utilisant une épreuve discriminatoire par l'ACTH de certaines hyperéosinophilies parasitaires et non parasitaires; dans ces conditions, on peut se fonder indifféremment sur un test à la pipérazine ou sur un test à l'ACTH pour discriminer ces états hématologiques.

Nous avons montré que les dérivés de la pipérazine et, en particulier, le diéthylcarbamyl-1-méthyl-4-pipérazine, se montraient capables (posologie : 7 mg/kg, tous les deux jours, pendant 15 jours), en injections hypodermiques, de réduire les hyperéosinophilies sanguines expérimentales du Cobaye provoquées par l'extrait de tabac [1] et par l'extrait de piment de Guinée [2].

D'autre part, nous avons établi, chez le Cobaye, que les hyperéosinophilies expérimentales provoquées par l'extrait de *Fasciola hepatica* (hyperéosinophilies parasitaires) étaient irréductibles par l'ACTH (hormone corticotrope) (test de Thorn), alors que les hyperéosinophilies expérimentales suscitées par les extraits de piment et de tabac (hyperéosinophilies non parasitaires) étaient réductibles par l'ACTH, dans les mêmes conditions [3].

Nous relatons, dans cette Note, les recherches que nous avons engagées pour savoir si une épreuve discriminatoire des deux types d'hyperéosinophilies expérimentales, parasitaires et non parasitaires, pouvait être établie en utilisant la pipérazine. Dans ce but, chez six cobayes (nos 72, 74, 78, 96, 98 et 99) présentant des éosinophilies sanguines, normales, respectives, de 4, 1, 4, 0, 0 et 4 %, initialement, nous avons provoqué des hyperéosinophilies sanguines atteignant respectivement 12, 21, 15, 21, 8 et 14 %, en injectant aux animaux, tous les deux jours, pendant 14 jours (sept injections, au total) 1 ml par kilogramme d'extrait aqueux de *Fasciola hepatica*, à l'équivalence de 0,7 g de ver frais par millilitre.

Les animaux, rendus hyperéosinophiliques, ont été traités par des injections intramusculaires de diéthylcarbamyl-1-méthyl-4-pipérazine à la dose de 20 mg/kg, tous les deux jours, pendant 14 jours (sept injections de 20 mg chacune, par kilogramme, au total).

Dans ces conditions, il n'a été obtenu aucune réduction du taux des éosinophiles; à la fin du traitement, chez les six cobayes sous revue, les taux des éosinophiles étant à ce moment, respectivement, de 14, 20, 15, 7 et 15 %.

Ce n'est que 40 jours après la fin du traitement par le dérivé de la pipérazine que le taux des éosinophiles des animaux en expérience sont revenus sensiblement à la normale, avec les chiffres de 6, 4, 2, 2, 0 et 1 %.

Si les hyperéosinophilies expérimentales à l'extrait de piment et de tabac (hyperéosinophilies non parasitaires) sont réductibles par la pipérazine, les hyperéosinophilies expérimentales à l'extrait de douve (hyperéosinophilies parasitaires) ne le sont pas.

Ces faits montrent que la discrimination, en fonction de leur étiologie, entre les hyperéosinophilies parasitaires et non parasitaires, semble pouvoir être fondée, soit sur le test de Thorn à l'ACTH, soit sur une épreuve à la pipérazine; les réponses obtenues par ces deux méthodes sont comparables.

Ceci conduit à penser qu'en clinique humaine, on peut utiliser la pipérazine dans la discrimination de certaines hyperéosinophilies, en fonction de leur étiologie, avec des résultats comparables à ceux qui sont obtenus, dans le même but, avec l'ACTH.

Les dérivés de la pipérazine qui constituent une médication anthelminthique, puis éosinopéniante, dans certaines infestations vermineuses éosinophilogènes (filarioses, ascaridiose) pourraient être, éventuellement, indiquées pour corriger des hyperéosinophilies d'étiologies diverses.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) R. Deschiens et M. Poirier, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 84.

(2) R. Deschiens, M. Poirier et J. Levaditi, *Bull. Soc. Path. exot.*, 47, 1954, p. 521.

(3) R. Deschiens, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 679.

(*Institut Pasteur, Service de Parasitologie.*)

BIOPHYSIQUE. — *Sur la dilution d'un indicateur dans un système de cavités en série traversé par un fluide en régime pulsatoire. Application à l'hémodynamique cardiaque.* Note (*) de MM. **Claude Kellershohn**, **Pierre de Vernejoul** et **Bernard Delaloye**, présentée par M. Francis Perrin.

Considérons un système de n cavités successives de volumes v_m ($m = 1, 2, 3, \ldots, n$) variables en fonction du temps, traversées par un fluide incompressible et dont les orifices de jonction sont munis de valves permettant au fluide de n'aller que d'une cavité dans la suivante. Supposons, d'autre part, que :

a. de l'instant t_0 à l'instant $t_0 + \tau_1$ le volume des cavités de rang impair varie de $V_m - S$ à V_m ($m = 1, 3, 5, \ldots$) et celui des cavités de rang pair de V_m à $V_m - S$ ($m = 2, 4, 6, \ldots$). De l'instant $t_0 + \tau_1$ à l'instant $t_0 + \tau_1 + \tau_2 = t_0 + \tau$, le volume des cavités de rang impair varie de V_m à $V_m - S$ et celui des cavités de rang pair de $V_m - S$ à V_m. Ce mécanisme se produit périodiquement avec la période τ.

b. La dilution d'une quantité totale d'indicateur p_0 injecté dans la première cavité à l'instant initial est homogène à tout instant dans chaque cavité ou tout au moins sa distribution est telle que la fraction d'indicateur quittant la cavité dans un temps donné est égale à la fraction de fluide perdu par la cavité dans le même temps.

Dans ces conditions, la quantité de traceur dans chaque cavité est donnée en fonction du temps par le système différentiel à coefficients périodiques

$$(1) \qquad \frac{dp_m}{dt} = K_{m-1}p_{m-1} - K_m p_m, \qquad \text{avec} \quad K_m = \frac{F_m}{v_m}, \qquad (m = 1, 2, \ldots, n),$$

F_m étant le débit instantané à l'orifice de sortie de la $m^{\text{ième}}$ cavité.

D'après les travaux de Liapounoff [1], [2] il existe n systèmes distincts d'intégrales ($p_{1m}, p_{2m}, \ldots, p_{nm}$) avec $m = 1, 2, \ldots, n$, vérifiant la substitution linéaire de forme canonique simple

$$(2) \qquad p_{im}(t + \tau) = s_m p_{im}(t)$$

Les solutions de (1) sont de la forme

$$(3) \qquad p_m = \lambda_1 p_{m1} + \lambda_2 p_{m2} + \ldots + \lambda_n p_{mn}$$

$\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ étant des constantes et vérifient la substitution linéaire

$$(4) \qquad p_m(t + \tau) = a_{m1}p_1(t) + a_{m2}p_2(t) + \ldots + a_{mn}p_n(t)$$

dont les coefficients constants se déduisent facilement du mécanisme

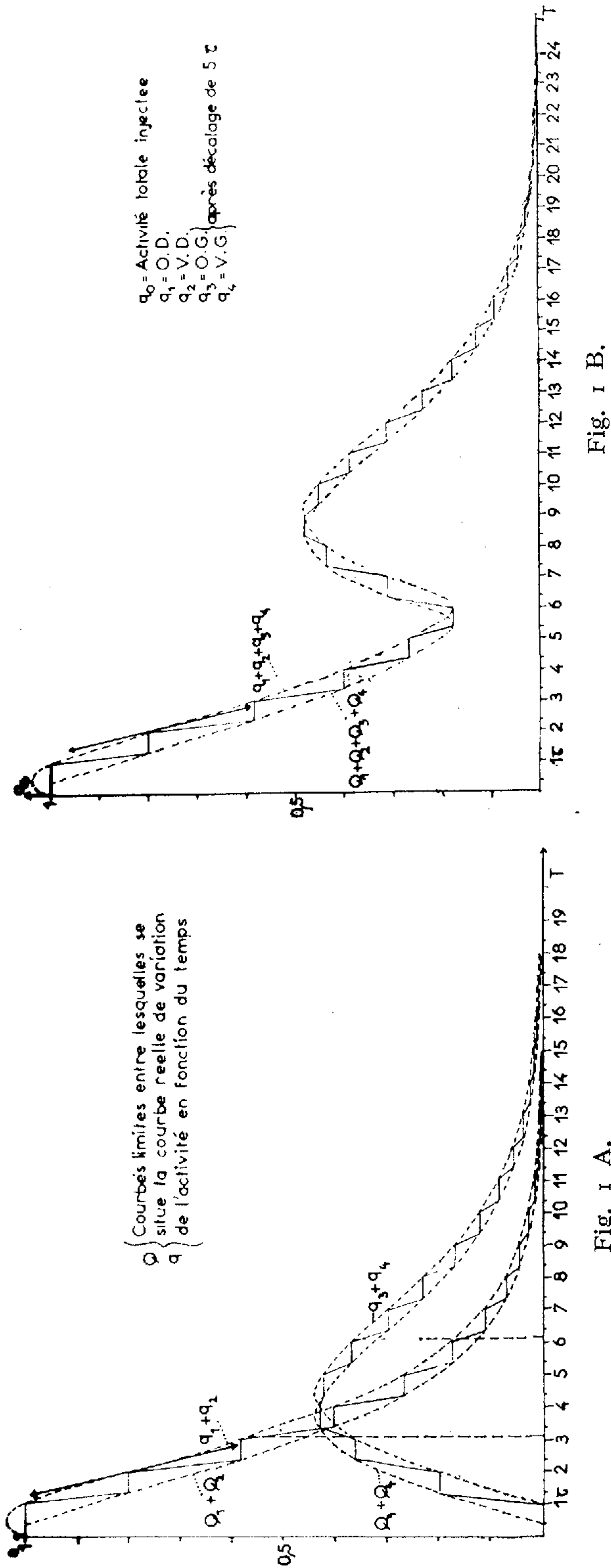


Fig. 1 B.

Fig. 1 A.

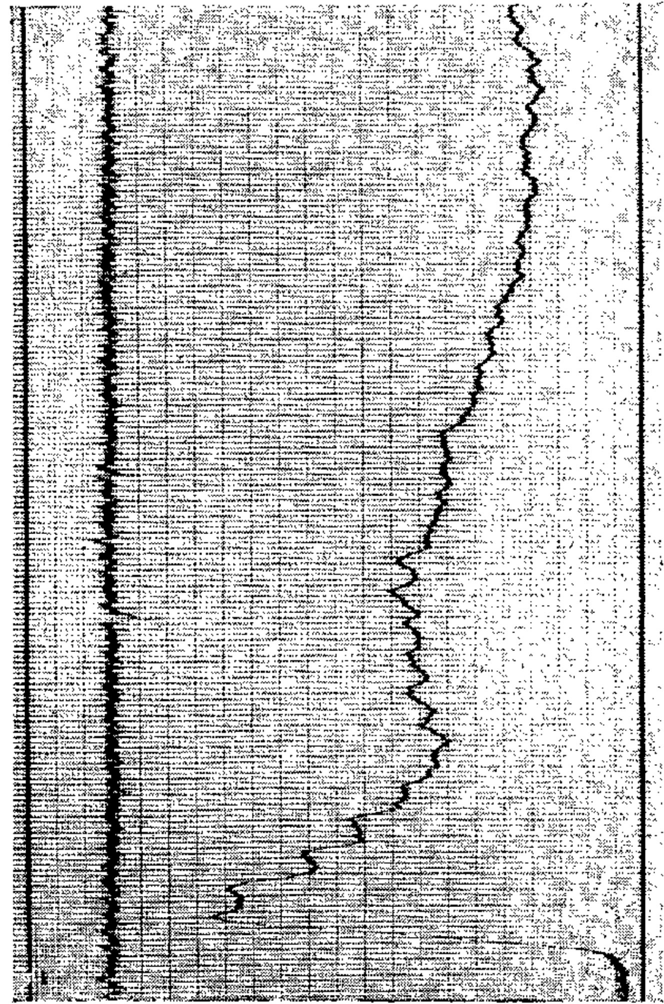


Fig. 3.

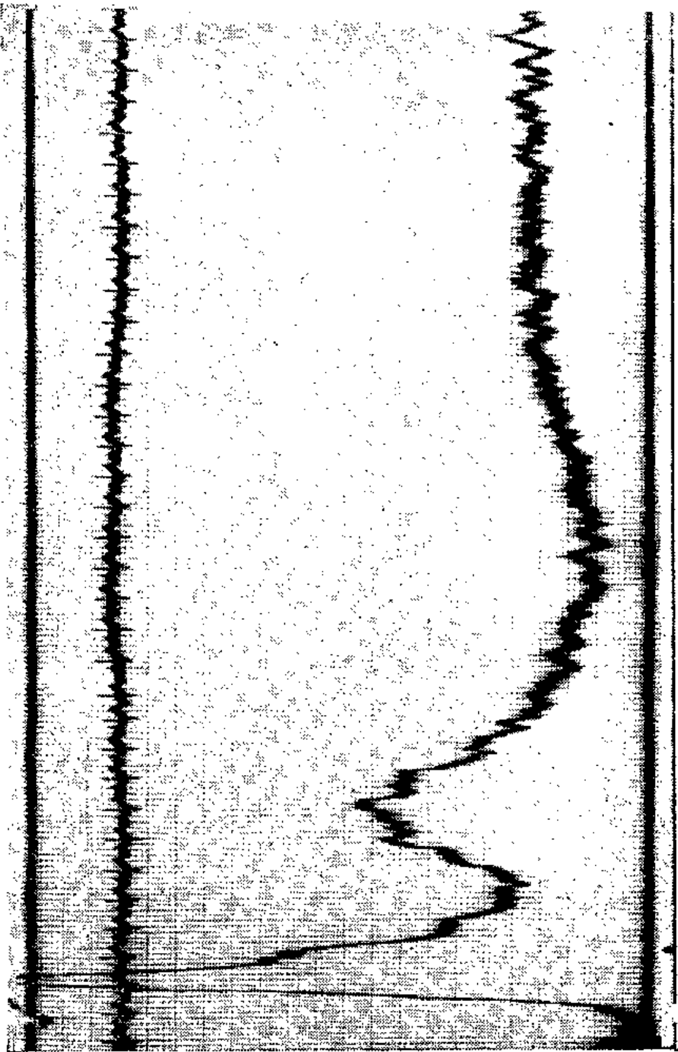


Fig. 2.

même de la pulsation des cavités. Par exemple pour $n = 4$ et $t_0 = 0$, on a

$$(5)\quad \begin{cases} p_1(h\tau+\tau) = \left(1-\frac{S}{V_1}\right)p_1(h\tau), \\ p_2(h\tau+\tau) = \frac{S}{V_1}p_1(h\tau) + \left(1-\frac{S}{V_2}\right)p_2(h\tau), \\ p_3(h\tau+\tau) = \frac{S}{V_2}\left(1-\frac{S}{V_3}\right)p_2(h\tau) + \left(1-\frac{S}{V_3}\right)p_3(h\tau), \\ p_4(h\tau+\tau) = \frac{S}{V_2}\frac{S}{V_3}p_2(h\tau) + \frac{S}{V_3}p_3(h\tau) + \left(1-\frac{S}{V_4}\right)p_4(h\tau), \end{cases}$$

h pouvant prendre toutes les valeurs entières.

Les relations (2), (3), (4) et (5) associées au fait que les constantes λ_1, λ_2, ..., λ_n ne peuvent être toutes nulles, montrent que les facteurs s_m sont racines de l'équation caractéristique

$$(6)\quad \left[s-\left(1-\frac{S}{V_1}\right)\right]\left[s-\left(1-\frac{S}{V_2}\right)\right]\left[s-\left(1-\frac{S}{V_3}\right)\right]\left[s-\left(1-\frac{S}{V_4}\right)\right]=0.$$

On en déduit en vertu de (2) que les solutions de (1) sont de la forme

$$(7)\quad p_m(t) = A_{m1}(t)\,e^{-\alpha_1 t} + A_{m2}(t)\,e^{-\alpha_2 t} + A_{mm}(t)\,e^{-\alpha_n t} \qquad (m = 1, 2, \ldots, n),$$

Ces solutions sont des combinaisons linéaires d'exponentielles, formellement analogues à celles qu'on obtient dans le cas classique d'un système de cavités de volumes fixes traversées par un fluide à débit constant, mais où les coefficients A sont des fonctions périodiques du temps. Les exposants caractéristiques α_m sont donnés par

$$(8)\quad \alpha_m = -\frac{1}{\tau}\operatorname{Log}\left(1-\frac{S}{V_m}\right) = \overline{\left(\frac{F_m}{V_m}\right)} = \overline{K}_m.$$

La figure 1 A représente les quantités $p_1 + p_2$ et $p_3 + p_4$ dans le cas de quatre cavités de volumes maximaux V_1, V_2, V_3, V_4 respectivement égaux à 145, 195, 115 et 145 cm^3, avec $S = 75$ cm^3 et $\tau = 0{,}75$ s. La figure 1 B représente la variation de la quantité totale d'indicateur $p_1 + p_2 + p_3 + p_4$ en fonction du temps, en supposant que les cavités 2 et 3 ne sont plus jointives, mais séparées par une canalisation nécessitant un temps de « transport » de 5 τ. On voit que la quantité totale d'indicateur varie suivant une courbe en dents de scie qui « oscille » entre deux courbes limites, $q_1 + q_2 + q_3 + q_4$ et $Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$, combinaisons linéaires d'exponentielles dont les coefficients constants sont facilement déduits des relations (5). On peut montrer, à partir des conditions précédentes, qu'au niveau de la partie initiale de la courbe de la figure 1 B :

1° la partie descendante de chaque échelon représente, à un facteur de proportionnalité près, la variation en fonction du temps du volume de la deuxième cavité au cours de sa contraction;

2° la mesure du rapport des ordonnées des paliers d'échelons successifs permet de déterminer les rapports S/V_1 et S/V_2 et, par suite les volumes

maximaux des deux premières cavités, S étant déduit du débit moyen et de la période.

Application à l'hémodynamique cardiaque. — Les valeurs des paramètres choisis pour les courbes de la figure 1 correspondent aux valeurs physiologiques moyennes dans le cas des cavités cardiaques. Le temps de « transport » notamment correspond au temps de circulation pulmonaire moyen. La courbe 2 représente dans le cas d'un cœur sensiblement normal l'enregistrement de la radioactivité au moyen d'un compteur à scintillation, disposé au niveau de l'aire cardiaque, après injection rapide dans la veine sous-clavière de 30 μC de sérumalbumine humaine marquée à ^{131}I. Cet enregistrement correspond à une sensibilité de 3 000 impulsions/s pour toute l'échelle, une précision statistique de 2 % et une constante de temps de l'intégrateur de 0,12 s. Chaque division en abscisse représente 0,1 s et la marque située à la partie supérieure gauche de la figure correspond au temps d'injection qui est de l'ordre de 2 à 3/10e de seconde. On constate que la dilution de l'indicateur radioactif s'effectue dans des conditions qui s'expliquent de façon assez satisfaisante suivant les résultats de la théorie précédente. Les échelons notamment sont bien visibles et correspondent aux périodes prévues de la révolution cardiaque comme le montre l'enregistrement simultané de l'électrocardiogramme. *En fait, il est douteux que les oreillettes satisfassent, en général, à la condition b énoncée plus haut, et, dans la plupart des cas, les enregistrements s'accordent encore mieux avec la théorie précédente réduite à deux cavités pulsantes seulement, les ventricules droit et gauche.* La figure 3 représente l'enregistrement effectué sur un sujet atteint de maladie de Basedow et devant recevoir une radioactivité thérapeutique importante de ^{131}I. En conséquence, une injection de 1 mC a pu être effectuée, avec une sensibilité de 100 000 impulsions/s pour toute l'échelle, une précision statistique de 0,8 % et une constante de temps de l'intégrateur de 0,035 s. On voit l'importante amélioration du tracé obtenu par rapport à celui de la figure 2.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) A. M. Liapounoff, *Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 2e série, 9, 1907, p. 403.

(2) A. M. Liapunov, *Annals of Mathematic Studies*, n° 17, Princeton University Press, Princeton, 1947.

(*Commissariat à l'Énergie Atomique, Département de Biologie, Service Hospitalier Frédéric Joliot.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du solvant sur la mutarotation des sucres. Action de l'acide acétique.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. René Fabre.

Mis au contact d'acide acétique pur cristallisable, les sucres réducteurs (glucose, fructose, galactose, maltose) subissent à froid une modification profonde; ils donnent naissance chacun à deux esters actifs sur la lumière polarisée et plus stables que les esters formiques des sucres correspondants.

Nous avons montré (1) que, dissous dans l'acide formique pur, chacun des sucres réducteurs (glucose, fructose, galactose, maltose) donne naissance à un mélange de quatre esters formiques, actifs sur la lumière polarisée, d'ailleurs peu stables et qui, au cours du temps, se transforment les uns dans les autres. La transformation observée est rapidement réversible par dilution aqueuse des liqueurs.

Nous donnons ici l'essentiel des résultats obtenus en remplaçant l'acide formique par son premier homologue supérieur, l'acide acétique. En raison de la très faible solubilité des sucres dans ce solvant, nous avons limité nos essais à des concentrations inférieures dans certains cas à 0,300 g % et, même alors, il nous a fallu attendre au moins 24 h et souvent bien davantage — plusieurs semaines — pour arriver à une dissolution complète de l'ose ou de l'oside.

Il n'était pas possible, dans ces conditions, d'envisager une étude cinétique de la réaction et nous avons dû nous borner, d'une part à déterminer, comparativement aux solutions aqueuses, le pouvoir rotatoire des liqueurs une fois l'équilibre optique réalisé, d'autre part à rechercher par chromatographie la formation éventuelle d'esters acétiques. Voici les résultats obtenus.

1. *Glucose.* — 0,500 g de glucose sont introduits dans 100 ml d'acide acétique pur cristallisable; ce n'est qu'après 19 jours que la dissolution est totale; le pouvoir rotatoire est alors égal à + 88°; il croît ensuite pour atteindre + 94° après 35 jours et + 112° au bout de 70 jours, cette valeur restant stable.

Tableau I.

Temps de contact sucre-acide (jours).	Distances des spots à la ligne de départ après 6 h (cm). Solvant eau.	Solvant acide acétique.		
19	10,0	10,0	15,6	–
35	9,4	9,4 (très faible)	14,8	18,9
70	9,7	–	15,1	19,7
105	9,3	–	14,6	18,5

La solution est soumise à la technique chromatographique (chromato-

graphie descendante sur papier Whatman 3 mm; solvant butanol, pyridine, eau 9 : 5 : 4 en volume; révélateur β-naphtylamine, thymol, acide orthophosphorique en solution alcoolique). Les résultats sont consignés dans le tableau I.

Le sucre disparaît donc progressivement dans la solution acétique et il se forme deux esters, le premier étant celui dont la vitesse de migration est la plus faible.

2. *Fructose.* — Dans les mêmes conditions de concentration, la solution de fructose dans l'acide acétique peut être lue après 24 h. Le pouvoir rotatoire est alors égal à — 95°; il augmente algébriquement, atteint — 80° au bout de 15 jours, — 61°,5 après 57 jours et se fixe, après 82 jours, à — 56°.

L'étude chromatographique donne les résultats suivants :

Temps de contact sucre-acide (jours).	Distances des spots à la ligne de départ après 5 h (cm). Solvant eau.	Solvant acide acétique.		
1	11,9	11,9	–	–
15	11,2	11,2	16,9 (faible)	–
57	11,7	11,7 (faible)	17,4	20,8
82	10,9	–	16,1	19,9

Comme pour le glucose, il se forme d'abord un premier ester, puis un second migrant plus vite que le premier, en même temps que le sucre disparaît.

3. *Galactose.* — L'expérimentation sur le galactose s'est révélée particulièrement délicate en raison d'une solubilité très faible du sucre dans l'acide. Il n'a pas fallu moins de deux mois pour obtenir la dissolution complète de 0,270 g de galactose dans 100 ml d'acide acétique pur; la solution accusait alors un pouvoir rotatoire égal à + 112°, sans variation ultérieure.

Par ailleurs, une solution dans l'acide acétique d'une très petite quantité de galactose a été soumise à la technique chromatographique; les résultats sont consignés ci-dessous :

Temps de contact sucre-acide (jours).	Distances des spots à la ligne de départ après 7 h (cm). Solvant eau.	Solvant acide acétique.		
2	7,8	7,8	–	–
22	7,4	7,4	14,0 (faible)	–
45	7,0	7,0 (faible)	13,7	18,4
72	8,0	8,0 (très faible)	14,9	19,2
105	7,3	–	14,2	19,0

4. *Maltose.* — 0,298 g de maltose mis au contact de 100 ml d'acide acétique sont complètement dissous après 24 h. Le pouvoir rotatoire prend les valeurs successives : + 132°,5, + 139°,8, + 142°,6, + 145°,4 et + 162°,3 après 1, 10, 27, 92 et 133 jours. Les résultats de l'étude chromatographique sont les suivants :

Temps de contact sucre-acide (jours).	Distances des spots à la ligne de départ après 8 h (cm).			
	Solvant eau.	Solvant acide acétique.		
1	8,4	8,4	–	–
10	8,0	8,0 (faible)	12,8	–
27	8,2	8,2 (faible)	13,3	19,5
92	8,9	–	14,0	20,7
133	8,6	–	13,9	20,3

L'ensemble de ces données permet d'énoncer les conclusions suivantes :

a. Mis au contact d'acide acétique pur, le glucose, le fructose, le galactose, le maltose subissent à froid une modification profonde et très lente donnant naissance à deux esters acétiques migrant plus vite que les sucres correspondants.

b. Ces esters sont actifs sur la lumière polarisée et la rotation finale est nettement supérieure en valeur algébrique à celle qu'on observe pour les sucres correspondants en solution aqueuse.

c. Les esters acétiques se révèlent beaucoup plus stables, par dilution aqueuse des solutions, que les esters formiques des mêmes sucres.

(1) A. de Grandchamp-Chaudun, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1564 et *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 887-897.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 30 janvier 1961.)

Note présentée le même jour, de M. *Viet Nguyen Tuong*, Isolateur à grenat d'yttrium utilisant une ligne à bandes :

Page 688, 1re ligne de la bibliographie, *au lieu de* R. M. Robert, *I. R. E. Trans. M. T. T.*, 3, March 1959, p. 1-9, *lire* R. M. Barrett, *I. R. E. Trans. M. T. T.*, 3, March 1955, p. 1-9.